

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

<b>(19)【発行国】</b> 日本国特許庁 ( J P )	<b>(19)[ISSUING COUNTRY]</b> Japan Patent Office (JP)
<b>(12)【公報種別】</b> 公開特許公報 ( A )	Laid-open (Kokai) patent APPLICATION NUMBER (A)
<b>(11)【公開番号】</b> 特開平 8 - 2 1 8 0 1 3	<b>(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]</b> Unexamined-Japanese-Patent No. 8-218013
<b>(43)【公開日】</b> 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 8 月 2 7 日	<b>(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]</b> Heisei 8 (1996) August 27
<b>(54)【発明の名称】</b> インクジェット記録用水性イン ク組成物の製造方法	<b>(54)[TITLE]</b> MANUFACTURING METHOD OF THE WATER-BASED INK COMPOSITION FOR INKJET RECORDING
<b>(51)【国際特許分類第 6 版】</b> C09D 11/00 PSZ	<b>(51)[IPC]</b> C09D11/00 PSZ
<b>【 F I 】</b> C09D 11/00 PSZ	<b>[FI]</b> C09D11/00 PSZ
<b>【審査請求】</b> 未請求	<b>[EXAMINATION REQUEST]</b> UNREQUESTED
<b>【請求項の数】</b> 1 9	<b>[NUMBER OF CLAIMS]</b> 19
<b>【出願形態】</b> O L	<b>[Application form]</b> OL
<b>【全頁数】</b> 1 9	<b>[NUMBER OF PAGES]</b> 19
<b>(21)【出願番号】</b> 特願平 7 - 2 9 3 4 2	<b>(21)[APPLICATION NUMBER]</b> Japanese Patent Application No. 7-29342
<b>(22)【出願日】</b> 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 2 月 1 7 日	<b>(22)[DATE OF FILING]</b> Heisei 7 (1995) February 17

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

0 0 0 0 0 2 8 8 6

[ID CODE]

000002886

【氏名又は名称】

大日本インキ化学工業株式会社

Dainippon Ink &amp; Chemicals Industries

【住所又は居所】

東京都板橋区坂下3丁目35番  
58号

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 伊藤 廣行

Ito Hiroyuki

【住所又は居所】

埼玉県上尾市小敷谷692-1  
2

[ADDRESS]

(74) 【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】 高橋 勝利

Takahashi Katsutoshi

(57) 【要約】

(57)[SUMMARY]

【構成】

顔料が分散した、水に分散又は溶解する樹脂の有機溶剤溶液と、水を主成分とする液体を混合してから、有機溶剤を除去する顔料分散型インクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。水に分散又は溶解する樹脂の有機溶剤と水とを主成分とする混合溶剤溶液に、顔料を分散

[SUMMARY OF THE INVENTION]

The manufacturing method of the water-based ink composition for pigment-dispersed inkjet recording which removes the organic solvent after mixing the liquid which has water as main component with the organic-solvent solution of the resin dispersed or dissolved in water with which the pigment dispersed.

The manufacturing method of the water-based ink composition for pigment-dispersed inkjet recording which removes the organic solvent

させてから、有機溶剤を除去する顔料分散型インクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

**【効果】**

顔料分散安定性に極めて優れ、かつインキ画像の耐水性にも優れた、インクジェット記録用水性インク組成物が得られた。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する合成樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) 溶液 (I) と、水を主成分とする液体 (II) とを混合してから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

**【請求項 2】**

顔料 (A) が分散した、中和により水に分散又は溶解する合成樹脂 (D) の親水性有機溶剤 (C) 溶液 (III) と、水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (IV) とを混合してから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法。

**【請求項 3】**

顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する合成樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (G) との混合溶剤 (H) 溶液 (V) と、水 (E) を主成分とする液体 (II) と

after making a pigment disperse in the mixed solvent solution containing as main components the organic solvent of resin dispersed or dissolved in water, and water.

**[EFFECTS]**

The water-based ink composition for inkjet recording excellent in the pigment dispersion stability extremely, and excellent also in the water resistance of an ink image was obtained.

**[CLAIMS]****[CLAIM 1]**

A manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording, in which de-solvent is carried out after mixing the hydrophilic organic-solvent (C) solution (I) of synthetic-resin (B) with which pigment (A) dispersed and which is dispersed or dissolved in water, and liquid (II) which has water as a main component.

**[CLAIM 2]**

A manufacturing method of the water-based ink for inkjet recording, in which de-solvent is carried out after mixing the liquid-mixture object (IV) which contains hydrophilic organic-solvent (C) solution (III) of synthetic-resin (D) which pigment (A) dispersed, and which is dispersed or dissolved in water by neutralization, and water (E) and neutralizer (F).

**[CLAIM 3]**

A manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording, which is the manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording wherein de-solvent is carried out after mixing the mixed solvent (H) solution (V) of hydrophilic organic-solvent (C) of synthetic-resin (B) dispersed or

を混合してから、脱溶剤をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液（V）と液体（I I）との混合工程において、混合物が水（E）と親水性有機溶剤（C）とを主成分とする相と疎水性有機溶剤（G）を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤（C）及び／又は疎水性有機溶剤（G）の種類と使用量を調整した溶液（V）を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

**【請求項 4】**

顔料（A）が分散した、中和により水に分散又は溶解する合成樹脂（D）の親水性有機溶剤（C）と疎水性有機溶剤（G）との混合溶剤（H）溶液（V I）と、水（E）と中和剤（F）とを含有する混合液体（I V）とを混合してから、脱溶剤をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液（V I）と液体（I V）との混合工程において、混合物が水（E）と親水性有機溶剤（C）とを主成分とする相と疎水性有機溶剤（G）を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤（C）及び／又は疎水性有機溶剤（G）の種類と使用量を調整した溶液（V I）を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

**【請求項 5】**

顔料（A）と、水に分散又は溶

dissolved in water, with which pigment (A) dispersed, and hydrophobic organic-solvent (G) and liquid (II) which has water (E) as a main component.

Comprising: in the mixed process of said solution (V) and liquid (II), the solution (V) which adjusted the kind and the used amount of hydrophilic organic-solvent (C) and/or hydrophobic organic-solvent (G) is used so that a blend may not separate to the phase containing as main components water (E) and hydrophilic organic-solvent (C), and the phase that has hydrophobic organic-solvent (G) as a main component.

**【CLAIM 4】**

A manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording, which is the manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording wherein De- solvent is carried out after mixing the liquid-mixture object (IV) which contains water (E) and neutralizer (F) with the mixed solvent (H) solution (VI) of hydrophilic organic-solvent (C) of synthetic-resin (D) dispersed or dissolved in water by the neutralization in which pigment (A) dispersed, and hydrophobic organic-solvent (G).

Comprising: in the mixed process of said solution (VI) and liquid (IV), the solution (VI) which adjusted the kind and the used amount of hydrophilic organic-solvent (C) and/or hydrophobic organic-solvent (G) is used so that a blend may not separate to the phase containing as main components water (E) and hydrophilic organic-solvent (C), and the phase that has hydrophobic organic-solvent (G) as a main component.

**【CLAIM 5】**

A manufacturing method of the water-based ink

解する合成樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) 溶液 (VII) とを混合して、顔料 (A) を溶液 (VII) に分散させてから、脱溶剤することとを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法。

**【請求項 6】**

分散した顔料 (A) の体積平均粒子径が 1 ミクロン未満である請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

**【請求項 7】**

顔料 (A) がカーボンブラックである請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の製造方法。

**【請求項 8】**

顔料 (A) が有機顔料である請求項 5 記載の製造方法。

**【請求項 9】**

樹脂 (B) が、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー (メタ) アクリル酸エステル系共重合体のカルボン酸基の少なくとも一部を、塩基からなる中和剤 (F) で中和した樹脂である請求項 1 又は 3 記載の製造方法。

**【請求項 10】**

樹脂 (B) が、酸価 50 ~ 200 mg KOH / g である、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー (メタ) アクリル酸エステル系共重合体であって、樹脂 (B) の酸価に対する中和率で 40 % 以上を、塩基からなる中

for inkjet recording, in which de-solvent is carried out after mixing pigment (A), and The mixed solvent (J) solution (VII) containing as main components hydrophilic organic-solvent (C) of synthetic-resin (B) dispersed or dissolved in water, and water (E)

And making pigment (A) dispersed in solution (VII).

**[CLAIM 6]**

The manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording of Claim 1, 2, 3, 4 or 5 wherein

The volume average particle diameter of pigment (A) which dispersed is less than 1 micron.

**[CLAIM 7]**

The manufacturing method of Claim 1, 2, 3, 4 or 5 whose pigment (A) is a carbon black.

**[CLAIM 8]**

The manufacturing method of Claim 5 whose pigment (A) is an organic color.

**[CLAIM 9]**

The manufacturing method of Claim 1 or 3 whose resin (B) is the resin which neutralized at least one part of the carboxylic-acid group of a styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer which has a carboxylic-acid group in the molecule with neutralizer (F) comprising a base.

**[CLAIM 10]**

The manufacturing method of Claim 9 wherein Resin (B) is the styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer which is acid value 50-200 mgKOH/g and which has a carboxylic-acid group in the molecule.

Comprising: It is the resin which neutralized 40 % or more with neutralizer (F) comprising a base by the neutralization rate with respect to

和剤 (F) で中和した樹脂である請求項 9 記載の製造方法。

the acid value of resin (B).

**【請求項 11】**

樹脂 (D) が、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー (メタ) アクリル酸エステル系共重合体であって、かつ中和剤 (F) として塩基を用いる請求項 2 又は 4 記載の製造方法。

**[CLAIM 11]**

The manufacturing method of Claim 2 or 4 wherein

Resin (D) is the styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer which has a carboxylic-acid group in the molecule, and a base is used as neutralizer (F).

**【請求項 12】**

樹脂 (D) が、酸価 50 ~ 200 mg KOH / g である、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー (メタ) アクリル酸エステル系共重合体であって、かつ前記樹脂 (D) の酸価に対する中和率が 40 % 以上となる塩基を含む中和剤 (F) を用いる請求項 11 記載の製造方法。

**[CLAIM 12]**

The manufacturing method of Claim 11 wherein Resin (D) is the styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer which is acid value 50-200 mgKOH/g and which has a carboxylic-acid group in the molecule

And neutralizer (F) containing the base from which the neutralization rate with respect to the acid value of said resin (D) becomes 40 % or more is used.

**【請求項 13】**

樹脂 (B) が、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー (メタ) アクリル酸エステル系共重合体のカルボン酸基の少なくとも一部を、塩基からなる中和剤 (F) で中和した樹脂である請求項 5 記載の製造方法。

**[CLAIM 13]**

The manufacturing method of Claim 5 wherein Resin (B) is the resin which neutralized at least one part of the carboxylic-acid group of a styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer which has a carboxylic-acid group in the molecule with neutralizer (F) comprising a base.

**【請求項 14】**

樹脂 (B) が、酸価 50 ~ 200 mg KOH / g である、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー (メタ) アクリル酸エステル系共重合体であって、樹脂 (B) の酸価に対する中和率で 80 % 以上を、塩基からなる中和剤 (F) で中和した樹脂である請求項 13 記載の製造方法。

**[CLAIM 14]**

The manufacturing method of Claim 13 wherein Resin (B) is the styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer which is acid value 50-200 mgKOH/g and which has a carboxylic-acid group in the molecule, and

It is the resin which neutralized 80 % or more by the neutralization rate with respect to the acid value of resin (B) with neutralizer (F) comprising a base.

**【請求項 15】**

塩基として、脂肪族アミン化合物、アルコールアミン化合物、アルカリ金属の水酸化物及びアルカリ土類金属の水酸化物よりなる群より選択された1種類以上の化合物を用いる請求項9、10、11、12、13又は14記載の製造方法。

**【請求項 16】**

脱溶剤後に、さらに親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを添加する請求項1、2、3、4又は5記載の製造方法。

**【請求項 17】**

水(E)を主成分とする液体(II)が、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含有する請求項1又は3記載の製造方法。

**【請求項 18】**

水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)が、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含有する請求項2又は4記載の製造方法。

**【請求項 19】**

水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)溶液(VII)が、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含有する請求項5記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****[CLAIM 15]**

The manufacturing method of Claim 9, 10, 11, 12, 13 or 14 using the one or more kind compound chosen from the group which consists of a fatty-amine compound, an alcohol amine compound, a hydroxide of an alkali metal, and a hydroxide of an alkaline earth metal as a base.

**[CLAIM 16]**

The manufacturing method of Claim 1, 2, 3, 4 or 5 which further adds polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C) after de-solvent.

**[CLAIM 17]**

The manufacturing method of Claim 1 or 3 in which liquid (II) which has water (E) as a main component contains polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C).

**[CLAIM 18]**

The manufacturing method of Claim 2 or 4 in which the liquid-mixture object (IV) which contains water (E) and neutralizer (F) contains polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C).

**[CLAIM 19]**

The manufacturing method of Claim 5 in which the mixed solvent (J) solution (VII) containing as main components hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) dispersed or dissolved in water and water (E) contains polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C).

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****[0001]**

**【産業上の利用分野】**

本発明は、インクジェット記録用水性インク組成物の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

現在知られている各種記録方法の中で、騒音が小さく、高速記録が可能であり、しかも普通紙に記録が行えるインクジェット記録方法は極めて有用な記録方法である。

**【0003】**

このインクジェット記録方法は、インクと言われる着色液体に熱を加えて気泡を発生させ、気泡が発生する時に生じる圧力でインクを直径30～50ミクロンのノズルから小液滴の形で飛ばし、それを紙等の被記録部材に付着させて、記録を行う方式、及びインクに圧電素子により圧力を加え、インクの小液滴をノズルから飛ばす方法が主な記録方法である。

**【0004】**

この記録方法に用いるインクとして顔料分散型インクが考案されている。この顔料分散型インクを用いたインクジェット記録方法によるインク画像は耐光性に優れ、インク画像は滲まないが、顔料が凝集沈降し、ノズルに詰まると言う欠点がある。

**【0005】****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to the manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording.

**[0002]****[PRIOR ART]**

In the various recording method learned now, a noise is small, and the inkjet-recording method which high-speed recording can be performed and can further record on copy paper is the extremely useful recording method.

**[0003]**

This inkjet-recording method applies a heat to the coloring liquid called ink, and generates air bubbles, and  
It is the form of a nozzle with a diameter of 30 - 50 microns to a small droplet about an ink by the pressure produced when an air bubble is generated, and is release, it is made to adhere to recorded members, such as paper, and  
The methods of applying a pressure to the system which records, and an ink by the piezoelectric element, and flying the small droplet of an ink from a nozzle are the main recording methods.

**[0004]**

The pigment-dispersed ink is devised as an ink used for this recording method.  
The ink image by the inkjet-recording method using this pigment-dispersed ink is excellent in a light resistance, and an ink image does not spread.  
However, a pigment carries out a flocking settling and there is a fault referred to as getting it blocked in a nozzle.

**[0005]**



上記の欠点を解決するため、特開平1-170672号、特開平1-170673号、特開平5-25415号及び特開平5-39447号各公報に、マイクロカプセルを含むインクジェット記録方法に用いられるインク組成物が提案されている。つまり、顔料を合成樹脂の疎水性有機溶媒中で分散し、これに水を加え、顔料と合成樹脂を含む疎水性有機溶媒を主成分とする不連続相と、水を主成分とする連続相を形成し、更に疎水性有機溶媒を除去することにより、合成樹脂により被覆された顔料（マイクロカプセル化顔料）の分散組成物を作製方法が提案されている。

**【0006】**

しかし、いずれのマイクロカプセルもその大きさが数十から数ミクロンであり、それを含むインクを放置しておくと、マイクロカプセルが凝集沈降し、ノズルの目詰まりの原因となり、安定に記録することが不可能であるという欠点がある。

**【0007】**

さらに、特開昭63-232840号公報に、コア物質が分散又は溶解したポリマーの溶剤溶液を、ポリマーの非溶媒と界面活性剤の混合液体に添加して、微小カプセルのコロイド状懸濁液を製造する方法が提案されているが、ポリマーの非溶媒にコア物質が分散又は溶解したポリマーの溶剤溶液をそのまま添加すれば、コア物質が凝集沈降す

In order to solve said fault, the ink composition used for the inkjet-recording method which contains a microcapsule in Unexamined-Japanese-Patent No. 1-170672, Unexamined-Japanese-Patent No. 1-170673, Unexamined-Japanese-Patent No. 5-25415, and Unexamined-Japanese-Patent No. 5-39447 each gazette is proposed.

In other words, a pigment is dispersed in the hydrophobic organic solvent of a synthetic resin, and water is added to this, the discontinuous phase which has a hydrophobic organic solvent containing a pigment and a synthetic resin as a main component, and the continuous phase which has water as a main component are formed, furthermore, by removing a hydrophobic organic solvent, the production method is proposed in the dispersion composition of the pigment (microencapsulation pigment) coated by the synthetic resin.

**[0006]**

However, with any microcapsule, the size being several dozens to several microns.

When the ink containing it is left, a microcapsule carries out a flocking settling, it becomes the cause of the clogging of a nozzle, and there is a fault referred to as stably unrecordable.

**[0007]**

Furthermore, the solvent solution of the polymer which the core material dispersed or dissolved in Unexamined-Japanese-Patent No. 63-232840 gazette is added to the liquid-mixture object of the non-solvent and surface active agent of a polymer, and the method of manufacturing the colloid-like suspension of a micro capsule is proposed.

However, if a core material adds the solvent solution of the polymer dispersed or dissolved to the non-solvent of a polymer as it is, a core material will carry out a flocking settling.

A surface active agent is made necessary as it

る。この凝集沈降を防ぐために、当該公報に記載されている通り、界面活性剤を必要とするが、この界面活性剤を入れることにより、インクジェット記録画像の耐水性が劣ると言う欠点が生じる。

**【0008】**

また特開平3-221137号公報には、界面活性剤を用いなくで固体物質をマイクロカプセル化する方法として、顔料と自己水分散性樹脂を含む疎水性有機溶媒を主成分とする不連続相と、水を主成分とする連続相を形成してから疎水性有機溶媒を除去して、顔料を前記樹脂でマイクロカプセル化する方法が記載されている。

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記した界面活性剤を用いたマイクロカプセル化方法で得られるインクは、いずれも放置による凝集沈降やノズルの目詰まりこそ少ないが、得られたインク画像の耐水性が悪いという欠点がある。

**【0010】**

一方、界面活性剤を用いないマイクロカプセル化方法で得られるインクは、インク画像の耐水性こそ、それを用いて得た画像より優れるが、いずれのインクも放置しておく、マイクロカプセルが凝集沈降し、そのまま

describes in said gazette, in order to prevent this flocking settling.

However, the fault said that the water resistance of an inkjet-recording image deteriorates arises by putting this surface active agent.

**[0008]**

Moreover, it considers as the method of carrying out the microencapsulation of the solid matter to Unexamined-Japanese-Patent No. 3-221137 gazette without using a surface active agent, after forming the discontinuous phase which has a hydrophobic organic solvent containing a pigment and self- water-dispersible resin as a main component, and the continuous phase which has water as a main component, a hydrophobic organic solvent is removed, and the method of carrying out the microencapsulation of the pigment by said resin is described.

**[0009]****[PROBLEM ADDRESSED]**

However, the ink obtained by the microencapsulation method using a said surface active agent, all have the fault that the water resistance of the acquired ink image is bad, although just the clogging of the flocking settling by neglect or a nozzle is few.

**[0010]**

The ink obtained by the microencapsulation method of on the other hand not using a surface active agent, although just the water resistance of an ink image is excellent from the image obtained by using it, if any ink is also left, a microcapsule will carry out a flocking settling, in having used then, it becomes the cause of the clogging of a nozzle, and there is a fault referred

用いたのでは、ノズルの目詰まりの原因となり、安定に記録することが不可能であるという欠点がある。凝集沈降したマイクロカプセル塊を除去するには遠心分離等の特別な処理も必要であり、煩雑である。

**【0011】**

本発明は、従来のインクジェット記録方法に用いられている顔料分散型インクの分散安定性又は画像耐水性に劣ると言う欠点を解決するものである。

**【0012】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記実状に鑑みて鋭意検討したところ、(1)顔料と自己水分散性の合成樹脂を含む疎水性有機溶媒を主成分とする不連続相と、水を主成分とする連続相を形成してから疎水性有機溶媒を除去するのではなく、また(2)顔料と合成樹脂を含む溶媒を主成分とする不連続相と、前記溶媒と任意に相溶しうる溶媒と界面活性剤とを主成分とする連続相を形成してから溶媒を除去するのでもなく、当該操作において、界面活性剤を用いず水溶性樹脂又は水分散性樹脂を用いた上で、有機溶剤相と水相とが連続相となる様に調整することにより、顔料粒子の良好な分散安定性と優れたインク画像の耐水性を兼備する、前記(1)及び(2)の欠点が解決されたインクが得られることを見い出して、本発明を完成するに至

to as stably unrecordable.

In order to remove the microcapsule lump which did the flocking settling, a special process of a centrifugation etc. is also necessary.

It is complicated.

**[0011]**

The fault referred to as deteriorating this invention to the dispersion stability of the pigment-dispersed ink used for the conventional inkjet-recording method or image water resistance is solved.

**[0012]****[SOLUTION OF THE INVENTION]**

This inventor did earnestly examination in view of said actual condition, and found out the following and came to perfect this invention, that

(1) by not removing a hydrophobic organic solvent after forming the discontinuous phase which has a pigment and a hydrophobic organic solvent containing self- water dispersible synthetic resin as a main component, and the continuous phase which has water as a main component, again

(2) by not removing a solvent after forming

The discontinuous phase which has a solvent containing a pigment and a synthetic resin as main component and continuous phase containing as main components the solvent which can carry out compatibility to said solvent arbitrarily, and a surface active agent

**About said operation**

The ink which combines the favorable dispersion stability of a pigment particle and the water resistance of an excellent ink image and with which the fault of said (1) and (2) was solved is obtained by adjusting so that an organic-solvent phase and a water phase may

った。

turn into a continuous phase after using a water soluble resin or water-dispersible resin without using a surface active agent.

**【0013】**

即ち本発明の極めて優れる分散安定性と優れた耐水性のインク画像を兼備する、顔料が分散した水性インク組成物の製造方法は、大別すると、以下の5種類である。

**[0013]**

That is, when the manufacturing method of the water-based ink composition with which the pigment dispersed which has the dispersion stability which is excellent extremely and the excellent waterproof ink image of this invention divides roughly, it is the following five kinds.

**【0014】**

1. 顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)溶液(I)と、水を主成分とする液体(II)とを混合してから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法(以下、製造方法1という。)

**[0014]**

1. After mixing the hydrophilic organic-solvent (C) solution (I) of resin (B) with which pigment (A) dispersed and which is dispersed or dissolved in water, and liquid (II) which has water as a main component, carrying out de-solvent.

The manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording characterized by the above-mentioned (henceforth a manufacturing method 1).

**【0015】**

2. 顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)溶液(III)と、水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)とを混合してから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法(以下、製造方法2という。)

**[0015]**

2. After mixing the liquid-mixture object (IV) which contains hydrophilic organic-solvent (C) solution (III), and water (E) and neutralizer (F) of resin (D) which pigment (A) dispersed, and which is dispersed or dissolved in water by neutralization, carrying out de-solvent.

The manufacturing method of the water-based ink for inkjet recording characterized by the above-mentioned (henceforth a manufacturing method 2).

**【0016】**

3. 顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)との混合溶剤(H)溶液(V)と、水(E)を主成分とする液体(II)とを混合してから、脱溶剤

**[0016]**

3. It is the manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording wherein after mixing mixed solvent (H) solution (V) of hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and hydrophobic organic-solvent (G) which are dispersed or dissolved in water with which pigment (A) dispersed, and liquid (II) which has water (E) as a main component, carrying out

をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液 (V) と液体 (I I) との混合工程において、混合物が水 (E) と親水性有機溶剤 (C) とを主成分とする相と疎水性有機溶剤 (G) を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤 (C) 及び／又は疎水性有機溶剤 (G) の種類と使用量を調整した溶液 (V) を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法 (以下、製造方法 3 という。)

## 【0017】

4. 顔料 (A) が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂 (D) の親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (G) との混合溶剤 (H) 溶液 (V I) と、水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) とを混合してから、脱溶剤をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液 (V I) と液体 (I V) との混合工程において、混合物が水 (E) と親水性有機溶剤 (C) とを主成分とする相と疎水性有機溶剤 (G) を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤 (C) 及び／又は疎水性有機溶剤 (G) の種類と使用量を調整した溶液 (V I) を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法 (以下、製造方法 4 という。)

## 【0018】

de- solvent,

Comprising: in the mixed process of said solution (V) and liquid (II), the solution (V) which adjusted the kind and the amount of hydrophilic organic-solvent (C) and/or hydrophobic organic-solvent (G) used is used so that a blend may not separate to water (E), the phase containing as main components hydrophilic organic-solvent (C), and the phase that has hydrophobic organic-solvent (G) as a main component.

The manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording characterized by the above-mentioned (henceforth a manufacturing method 3).

## 【0017】

4. It is the manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording, after mixing liquid-mixture object (IV) with which pigment (A) dispersed and which contains mixed solvent (H) solution (VI) of hydrophilic organic-solvent (C) and hydrophobic organic-solvent (G), and water (E) and neutralizer (F) of resin (D) dispersed or dissolved in water by neutralization, carrying out de- solvent,

Comprising: in the mixed process of said solution (VI) and liquid (IV), the solution (VI) which adjusted the kind and the amount of hydrophilic organic-solvent (C) and/or hydrophobic organic-solvent (G) used is used so that a blend may not separate to water (E), the phase containing as main components hydrophilic organic-solvent (C), and the phase that has hydrophobic organic-solvent (G) as a main component.

The manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording characterized by the above-mentioned (henceforth a manufacturing method 4).

## 【0018】

5. 顔料 (A) と、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) 溶液 (VII) とを混合して、顔料 (A) を溶液 (VII) に分散させてから、脱溶剤することとを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法 (以下、製造方法 5 という。)

**【0019】**

以下、本発明を詳細に説明する。

**【0020】**

本発明に使用される顔料 (A) は、特に限定されるものではなく、公知慣用の無機顔料、有機顔料がいずれも使用できる。又、必要に応じてそれらに体質顔料を併用することもできる。

**【0021】**

無機顔料としては、例えばカーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物及び金属塩化物が挙げられる。特に黒色水性インク組成物ではカーボンブラックが好ましく、カーボンブラックとして例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック及びチャンネルブラックが挙げられる。これらのカーボンブラックは 1 種類を使用しても良く、また複数のカーボンブラックを併用しても良い。

**【0022】**

有機顔料として、例えば溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、不溶性ジアゾ顔料、縮合アゾ顔料、

5. After mixing pigment (A), and hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and the mixed solvent (J) solution (VII) containing as main components water (E) which are dispersed or dissolved in water and making pigment (A) disperse a solution (VII), carrying out de-solvent.

The manufacturing method of the water-based ink for inkjet recording characterized by the above-mentioned (henceforth a manufacturing method 5).

**[0019]**

Hereafter, this invention is demonstrated in detail.

**[0020]**

Especially pigment (A) used by this invention is not limited, and each of well-known usual inorganic pigments and organic colors can use it.

Moreover, an extender can also be used together to them as required.

**[0021]**

As an inorganic pigment, a carbon black, a metallic oxide, the metal sulfide, and a metal chloride are mentioned, for example.

In a black water-based ink composition, a carbon black is especially preferable, as a carbon black, a furnace black, lamp black, acetylene black, and a channel black are mentioned.

These carbon blacks may use 1 type, and may use some carbon blacks together.

**[0022]**

It considers as an organic color, for example, a soluble azo pigment, insoluble azo pigment, and insoluble diazo pigment, a disazo condensation pigment, a phthalocyanine pigment,

フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料及びキノフタロン顔料が挙げられる。これらの有機顔料は1種類を使用しても良く、また複数の有機顔料を併用しても良い。また無機顔料も併せて使用することができる。また流動性改良のため、体質顔料等も併せて使用することもできる。

**【0023】**

体質顔料として、例えばシリカ、炭酸カルシウム、タルクが挙げられる。これらの体質顔料は単独で使用されることは希であり、通常、無機顔料又は有機顔料と併用して使用される。

**【0024】**

また黒色水性インク組成物の調色のため、無機顔料及び／又は有機顔料の2種以上を併せて使用することもできる。また流動性改良のため、体質顔料等も併せて使用することができる。

**【0025】**

これらの顔料(A)の添加量は、最終的に得る水性インク組成物の1~30重量%相当量を用いることが好ましいが、なかでも1~10重量%相当量がより好ましい。

**【0026】**

顔料分散型水性インク組成物は、一般に非イオンの方法又はイオンの方法のいずれかによつ

a quinacridone pigment, an isoindolinone pigment, a dioxazine pigment, a perylene pigment, a perinone pigment, a thioindigo pigment, a "ansola" quinone pigment, and a quinophthalone pigment are mentioned.

These organic colors may use 1 type, and may use some organic colors together.

Moreover, an inorganic pigment can also be used collectively.

Moreover, an extender etc. can also be collectively used for fluid improvement.

**[0023]**

A silica, a calcium carbonate, and a talc are mentioned as an extender.

As for these extenders, using individually is rare.

It uses together with an inorganic pigment or an organic color usually, and uses.

**[0024]**

Moreover, 2 or more types of an inorganic pigment and/or an organic color can also be collectively used for a color-adjustment of a black water-based ink composition.

Moreover, an extender etc. can be collectively used for fluid improvement.

**[0025]**

It is preferable that the 1 to 30-weight% equivalent amount of the water-based ink composition finally obtained is used for the additional amount of these pigment (A).

However, among them, the 1 to 10-weight% equivalent amount is more preferable.

**[0026]**

Generally a pigment-dispersed water-based ink composition can be stabilized by either the non-ion-method or the ion-method.

When using the non-ion-method, resin has a

て安定化できる。非イオンの方法を使用する時、樹脂は親水性部分と疎水性部分を有し、疎水性部分で顔料表面に吸着し、親水性部分でエントロピー的又は立体的に顔料を分散安定化する。

**【0027】**

この目的に有用な代表的な合成樹脂には、例えばポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイドが挙げられる。非イオンの方法はpH変化又はイオン性汚染に対して敏感ではないが、インク画像が耐水性に劣ると言う欠点がある。

**【0028】**

イオンの方法では、顔料粒子を、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸又はビニルスルホン酸等の、イオン性モノマーを必須成分として重合させて得た合成樹脂と、塩基との中和によって安定化できる。つまり、顔料粒子は中和された合成樹脂の解離によって形成される電気二重層を通して安定化されており、それによってイオンの反発力が顔料粒子の凝集を阻止している。

**【0029】**

中和するための成分が揮発性を有する場合には、インク画像形成後、それが蒸発する傾向にあるので、合成樹脂は水溶性が低下し、インク画像の耐水性は向上する。

hydrophilic part and a hydrophobic part, adhere to them on a pigment surface in a hydrophobic part, and stabilizes the dispersion of a pigment on an entropy three-dimensional target in a hydrophilic part.

**[0027]**

The polyvinyl alcohol, a cellulose type derivative, a polyethylene oxide, and a polypropylene oxide are mentioned to a typical synthetic resin useful for this objective.

The non-ion-method is not sensitive with respect to pH change or an ionic contamination. However, there is a fault said that an ink image deteriorates to water resistance.

**[0028]**

By the ion-method, a pigment particle can be stabilized by neutralization with the synthetic resin obtained by polymerizing ionic monomers, such as (meth)acrylic acid, a maleic acid, or a vinyl sulfonic acid, as an essential component, and a base.

In other words, the pigment particle is stabilized through the electrical double layer formed by dissociation of the neutralized synthetic resin, and the resiliency of an ion prevents aggregation of a pigment particle from by it.

**[0029]**

When the component for neutralizing has a volatile, it is in the inclination for it to evaporate, after the ink image formation.

Therefore, as for a synthetic resin, a water solubility reduces, and the water resistance of an ink image is improved.



**【0030】**

本発明の水に分散又は溶解する合成樹脂（B）としては、例えば上記の顔料表面に吸着し、エントロピー的に又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂、及び中和した、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂が挙げられる。分散の安定性及び耐水性に優れている点から、中和した、イオン性モノマーを反応成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が好ましい。合成樹脂（B）としては、水に分散する樹脂は、顔料表面への吸着性が高いため、分散顔料の機械的安定性が高くなることより、水に分散する樹脂のほうが、水に溶解する樹脂より好ましい。

**【0031】**

本発明の中和により水に分散又は溶解する樹脂（D）としては、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、イオン性モノマーを反応成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が挙げられ、そのイオン性基を中和剤で中和することにより、中和した、イオン性モノマーを反応成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂となるものが好ましい。合成樹脂（D）としては、中和したときに水に分散する樹脂のほうが、中和したときに水に溶解する樹脂より、分散顔料の機械的安定性が高くなるので、より好ましい。

**[0030]**

As synthetic-resin (B) dispersed or dissolved in the water of this invention, it adhere to, for example on said pigment surface, the resin which stabilizes the dispersion of a pigment in entropy or in three dimensions, and the neutralized resin which was obtained considering the ionic monomer as a reaction component are mentioned.

The resin obtained by making the neutralized monomer component which contains an ionic monomer as a reactive component react from the point which is excellent in the stability of dispersion and water resistance is preferable.

As synthetic-resin (B), the resin which disperses water is the way of the resin which disperses water from the mechanical stability of the dispersion pigment becoming higher since the adsorptivity on the surface of a pigment is high. However, it is more preferable than the resin dissolved in water.

**[0031]**

As resin (D) dispersed or dissolved in water by neutralization of this invention, the resin obtained by making the monomer component which contains an ionic monomer as a reactive component react from the point which is excellent in the stability of dispersion and water resistance is mentioned, by neutralizing the ionic group with a neutralizer, the thing used as the resin obtained by making the neutralized monomer component which contains an ionic monomer as a reactive component react is preferable.

The mechanical stability of the dispersion pigment becomes higher from the resin which it dissolves in water when the way of the resin which disperses water as synthetic-resin (D) when it neutralizes neutralizes.

Therefore, it is more preferable.

## 【0032】

上記のイオン性モノマーを含む樹脂としては、主に付加重合性ビニル基を有するモノマーよりなる樹脂であり、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基等のイオン性基が、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート及びスルホン化ビニルナフタレンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノマー等のイオン性モノマーを用いて樹脂中に導入される。

## 【0033】

イオン性モノマーを含む樹脂に導入されるその他の付加重合性ビニル基を有する非イオン性モノマーとしては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル、アクリルニトリル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート及びN-ブトキシメチルアクリルアミドが挙げられる。

## 【0034】

好ましくは、スチレン及び／又はスチレン誘導体とカルボン酸

## [0032]

It is the resin which consists of a monomer which mainly has an addition polymeric vinyl group as resin containing said ionic monomer. For example, ionic groups, such as a carboxylic-acid group, a sulphonic acid group, and sulfuric-acid ester group, are introduced into resin using ionic monomers, such as ( $\alpha$ ) of an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, an itaconic-acid monoester, a maleic acid, a maleic-acid monoester, a fumaric acid, a fumaric-acid monoester, a vinyl sulfonic acid, a sulfo ethylmethacrylate, a sulfo propyl methacrylate, and sulfonation vinyl naphthalene, and a ( $\beta$ )-unsaturated monomer.

## [0033]

As the nonionic monomer which has the other addition polymeric vinyl group introduced to the resin containing an ionic monomer, for example, styrene, a styrene derivative, vinyl naphthalene, a vinyl naphthalene derivative, ( $\alpha$ ), the aliphatic-alcohol ester of a ( $\beta$ )-ethylenic unsaturated carboxylic acid, an acrylonitrile, chloride vinylidene, vinyl acetate, a vinyl chloride, acrylamide, methacrylamide, a hydroxyethyl methacrylate, a hydroxy-propyl methacrylate, a glycidylmethacrylate, and N-butoxy methyl acrylamide are mentioned.

## [0034]

Preferably, let the monomer which has styrene and/or a styrene derivative, and a carboxylic-

基を有するモノマーを必須モノマーとし、上記のその他のイオン性モノマー及び非イオン性モノマーよりなるスチレンー（メタ）アクリル酸エステル系共重合体が挙げられる。

**【0035】**

これらのスチレンー（メタ）アクリル酸エステル系共重合体は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。またスチレンー（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を必須成分として、非イオンモノマーよりなる樹脂を1種類以上組み合わせることも出来る。

**【0036】**

樹脂の酸価は、50～200 mg KOH/g が好ましい。樹脂の使用量は、樹脂と顔料との重量比でを1：10から5：1が好ましいが、さらには1：5から3：1が好ましい。

**【0037】**

上記スチレンー（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を水に分散又は溶解するためには、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を中和することが必要である。スチレンー（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を中和する塩基からなる中和剤（F）としては、例えば脂肪族アミン化合物、アルコールアミン化合物、アルカリ金属の水酸化物及びアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。脂肪族アミン化合物としては、例えばアンモニア、モノメチルアミ

acid group be an indispensable monomer, the styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer which consists of said other ionic monomer and nonionic monomer is mentioned.

**[0035]**

These styrene-(meth)acrylic-ester type copolymers may use 1 type, moreover, more than one are also combinable.

Moreover, the resin which consists a styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer of a non-ion monomer as an essential component is also combinable more than 1 type.

**[0036]**

The acid value of resin has preferable 50 to 200 mgKOH/g.

As for the amount of the resin used, in weight ratio of resin and a pigment, 1:10-5:1 are preferable.

However, further 1:5 to 3:1 is preferable.

**[0037]**

In order to disperse or dissolve said styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer in water, it is necessary to neutralize a styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer.

As neutralizer (F) comprising the base which neutralizes a styrene-(meth)acrylic-ester type copolymer, a fatty-amine compound, an alcohol amine compound, the hydroxide of an alkali metal, and the hydroxide of an alkaline earth metal are mentioned, for example.

As a fatty-amine compound, ammonia, a monomethyl amine, a dimethylamine, the trimethylamine, a monoethyl amine, a dimethylamine, and the trimethylamine are mentioned, for example.

ン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンが挙げられる。

**【0038】**

アルコールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン及びN-メチルジエタノールアミンが挙げられる。

**【0039】**

アルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物として、例えば水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム及び水酸化ストロンチウムが挙げられる。

**【0040】**

これらの中和剤は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。中和剤の添加量は、前記製造方法1、2、3及び4に記載した製造方法においては、使用した樹脂の酸価に対する中和率で、40%以上が好ましく、前記製造方法5に記載した製造方法においては、使用した樹脂の酸価に対する中和率で、80%以上が好ましい。但し、中和剤の使用した樹脂の酸価に対する中和率は式

**[0038]**

As an alcohol amine compound, the monoethanolamine, a diethanolamine, the triethanolamine, a mono propanol amine, a dipropanol amine, a tri propanol amine, the methyl ethanolamine, a dimethylethanolamine, and N-methyldiethanolamine are mentioned.

**[0039]**

As a hydroxide of an alkaline earth metal, lithium hydroxide, the sodium hydroxide, and potassium hydroxide are mentioned, for example.

As the hydroxide of an alkaline earth metal, for example, hydroxylation beryllium, the magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, and strontium hydroxide are mentioned.

**[0040]**

These neutralizers may use 1 type, moreover, more than one are also combinable.

The additional amount of a neutralizer is set to the manufacturing method as described in said manufacturing methods 1, 2, 3, and 4, 40 % or more is preferable at the neutralization rate with respect to the acid value of the used resin, in the manufacturing method as described in said manufacturing method 5, it is the neutralization rate with respect to the acid value of the used resin, and 80 % or more is preferable.

However, the neutralization rate with respect to the acid value of the resin which the neutralizer used is expressed with Formula (1).

(1) で表される。

**【0041】**

中和率 (%) =  $W_a \times 5.611 \times 10^6 / (A \times W_p \times M)$   
 式 (1)

A : 樹脂の酸価 (KOHmg/g)

W<sub>p</sub> : 使用した樹脂の重量 (g)

M : 中和剤の分子量

W<sub>a</sub> : 添加した中和剤の重量 (g)

**[0041]**

Neutralization percentage (%)  
 =  $W_a \times 5.611 \times 10^6 / (A \times W_p \times M)$  Formula (1)

A : the acid value of resin (KOHmg/g)

W<sub>p</sub> : Weight of the used resin (g)

M : molecular weight of a neutralizer

W<sub>a</sub> : Weight of the added neutralizer (g)

**【0042】**

本発明の疎水性有機溶剤 (G) としては、水に対して難溶性の炭化水素系化合物であって、常温 (25℃) において液体又は固体の化合物が使用できる。但し、常温で固体の化合物は、他の疎水性溶剤及び/又は親水性溶剤に溶解する化合物である。

**[0042]**

As a hydrophobic organic-solvent (G) of this invention, it is a hydrocarbon type compound slightly soluble with respect to water.

Comprising: The compound of the liquid or solid state can be used in normal temperature (25 degrees-Celsius).

However, a solid compound is a compound dissolved in another hydrophobic solvent and/or a hydrophilic solvent at normal temperature.

**【0043】**

疎水性有機溶剤としては、例えば、シクロペンタン (蒸気圧が 760 mmHg になる温度 49℃)、ペンタン (36℃)、イソペンタン (28℃)、ネオペンタン (10℃)、メチルシクロペンタン (72℃)、シクロヘキサン (81℃)、n-ヘキサン (69℃)、2-メチルペンタン (60℃)、3-メチルペンタン (63℃)、2,2-ジメチルブタン (50℃)、2,3-ジメチルブタン (58℃)、メチルシクロヘキサン (101℃)、ヘプタン (98℃)、2-メチルヘキサン (90℃)、3-メチルヘキサン (92℃)、2,3-ジメチルペンタン (90℃)、2,4-ジメチルペンタン (81℃)、エチルシクロヘキサン (131℃) 等の飽和脂肪

**[0043]**

As a hydrophobic organic solvent, for example The cyclopentane (temperature 49 degrees-Celsius from which a steam pressure is set to 760 mmHg(s)), a pentane (36 degrees-Celsius), isopentane (28 degrees-Celsius), neopentane (10 degrees-Celsius), a methylcyclopentane (72 degrees-Celsius), a cyclohexane (81 degrees-Celsius), n-hexane (69 degrees-Celsius), 2-methyl pentane (60 degrees-Celsius), a 3-methyl pentane (63 degrees-Celsius), a 2,2-dimethyl butane (50 degrees-Celsius), a 2,3-dimethyl butane (58 degrees-Celsius), methylcyclohexane (101 degrees-Celsius), a heptane (98 degrees-Celsius), 2-methyl hexane (90 degrees-Celsius), a 3-methyl hexane (92 degrees-Celsius), a 2,3-dimethyl pentane (90 degrees-Celsius), a 2,4-dimethyl pentane (81 degrees-Celsius), ethyl cyclohexane (131 degrees-Celsius)

Saturated-fat group hydrocarbon compound of said etc, benzene (80 degrees-Celsius), toluene (110 degrees-Celsius), o-xylene (144 degrees-

族炭化水素化合物、ベンゼン (80°C)、トルエン (110°C)、*o*-キシレン(144°C)、*m*-キシレン(139°C)、*p*-キシレン (138°C)等の芳香族炭化水素化合物、1-ブタノール(118°C)、2-ブタノール(100°C)、2-メチル-1-プロパノール (108°C)、1-ペンタノール (138°C)等の水に難溶性のアルコール化合物、エチルエーテル (35°C)、プロピルエーテル (89°C)、イソプロピルエーテル (68°C)、ブチルエチルエーテル (92°C)、1, 2エポキシブタン (63°C)、テトラヒドロピラン (88°C)等の水に難溶性のエーテル化合物、2-ブタノン (79°C)、3-ペンタノン (102°C)、4-メチル-2-ペンタノン(117°C)等の水に難溶性のケトン化合物、メチルアセテート(56°C)、エチルアセテート(77°C)、プロピルアセテート (102°C)、イソプロピルアセテート(88°C)等のエステル化合物及びクロロエタン(12°C)、1-クロロプロパン(47°C)、2-クロロプロパン(35°C)、1-クロロブタン(78°C)、2-クロロブタン(68°C)、ジクロロメタン (40°C)、クロロホルム(61°C)、四塩化炭素(77°C)、1, 1-ジクロロエタン(57°C)、1, 1, 1-トリクロロエタン(74°C)等のハロゲン化合物が挙げられる。これらの疎水性有機溶剤は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。

【0044】

Celsius), *m*- xylene (139 degrees-Celsius), *p*- xylene (138 degrees-Celsius)

Aromatic hydrocarbon compound of said etc, 1-butanol (118 degrees-Celsius), 2-butanol (100 degrees-Celsius), a 2-methyl -1- propanol (108 degrees-Celsius), 1-pentanol (138 degrees-Celsius)

An alcohol compound with said etc. slightly soluble in water, ethyl ether (35 degrees-Celsius), propylether (89 degrees-Celsius), an isopropyl ether (68 degrees-Celsius), butyl ethyl ether (92 degrees-Celsius), 1, 2 epoxy butane (63 degrees-Celsius), tetrahydropyran (88 degrees-Celsius)

The ether compound of said etc. slightly soluble in water, 2-butanone (79 degrees-Celsius), 3-pentanone (102 degrees-Celsius), 4-methyl -2-pentanone (117 degrees-Celsius)

The ketone compound of said etc. slightly soluble in water, a methyl acetate (56 degrees-Celsius), an ethyl acetate (77 degrees-Celsius), a propyl acetate (102 degrees-Celsius), isopropyl acetate (88 degrees-Celsius)

The ester compound of said etc

And the chloroethane (12 degrees-Celsius), 1-chloropropane (47 degrees-Celsius), 2-chloropropane (35 degrees-Celsius), 1-chloro butane (78 degrees-Celsius), 2-chloro butane (68 degrees-Celsius), a dichloromethane (40 degrees-Celsius), chloroform (61 degrees-Celsius), the carbon tetrachloride (77 degrees-Celsius), 1,1- dichloroethane (57 degrees-Celsius), 1,1,1-trichloroethane (74 degrees-Celsius)

The halogen compound of said etc. is mentioned.

These hydrophobic organic solvents may use 1 kind, moreover, more than one are also combinable.

[0044]

本発明の親水性有機溶剤 (C) としては、常温 (25℃) において液体又は固体の炭化水素系化合物が使用できる。但し、常温で固体の化合物は、他の親水性有機溶剤及び／又は疎水性有機溶剤及び／又は水に溶解する化合物である。

**【0045】**

親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール(64℃)、エタノール(78℃)、1-プロパノール(97℃)、2-プロパノール(82℃)等の親水性アルコール化合物、1, 2-メトキシエタン(93℃)、テトラヒドロフラン(66℃)、p-ジオキサン(101℃)等の親水性エーテル化合物、アセトン(56℃)及び酢酸(118℃)が挙げられる。これらの親水性有機溶剤は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。

**【0046】**

本発明の製造方法1において、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)溶液(I)中の親水性有機溶剤の量は、顔料(A)の重量と樹脂(B)の重量の和を1重量部としたとき、1～30重量部が好ましいが、さらには2～10重量部が好ましい。

**【0047】**

同様に本発明の製造方法2において、顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤

As hydrophilic organic-solvent (C) of this invention, the hydrocarbon type compound of the liquid or solid state can be used in normal temperature (25 degrees-Celsius).

However, a solid compound is a compound dissolved in the other hydrophilic organic solvent, the hydrophobic organic solvent, and/or water at normal temperature.

**[0045]**

As a hydrophilic organic solvent, for example Methanol (64 degrees-Celsius), an ethanol (78 degrees-Celsius), 1-propanol (97 degrees-Celsius), hydrophilic alcohol compounds, such as 2-propanol (82 degrees-Celsius), the hydrophilic alcohol compound of said etc, a 1,2-methoxy ethane (93 degrees-Celsius), tetrahydrofuran (66 degrees-Celsius), a hydrophilic ether compound, acetone (56 degrees-Celsius), and acetic acid (118 degrees-Celsius), such as p- dioxane (101 degrees-Celsius), are mentioned.

These hydrophilic organic solvents may use 1 kind, moreover, more than one are also combinable.

**[0046]**

About the manufacturing method 1 of this invention

The amount of the hydrophilic organic solvent in the hydrophilic organic-solvent (C) solution (I) of resin (B) dispersed or dissolved in water which pigment (A) dispersed, when the sum of the weight of pigment (A) and the weight of resin (B) is made into 1 weight-part, 1 to 30 weight-parts is preferable.

However, further 2 to 10 weight-parts is preferable.

**[0047]**

In the manufacturing method 2 of this invention similarly, the amount of the hydrophilic organic solvent in hydrophilic organic-solvent (C) solution (III) of resin (D) dispersed or dissolved in water by neutralization which pigment (A)

(C) 溶液 (I I I) 中の親水性有機溶剤の量は、顔料 (A) の重量と樹脂 (D) の重量の和を 1 重量部としたとき、1～30 重量部が好ましいが、さらには 2～10 重量部が好ましい。

**【0048】**

同様に本発明の製造方法 3 において、顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (F) との混合溶剤 (H) 溶液 (V) 中の混合溶剤 (H) の量は、顔料 (A) の重量と樹脂 (B) の重量の和を 1 重量部としたとき、1～30 重量部が好ましいが、さらには 2～10 重量部が好ましい。

**【0049】**

同様に本発明の製造方法 4 において、顔料 (A) が分散した、中和による水に分散又は溶解する樹脂 (D) の親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (F) との混合溶剤 (H) 溶液 (V I) 中の混合溶剤 (H) の量は、顔料 (A) の重量と樹脂 (D) の重量の和を 1 重量部としたとき、1～30 重量部が好ましいが、さらには 2～10 重量部が好ましい。

**【0050】**

同様に本発明の製造方法 5 において、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) 溶液 (V I I) 中の混合溶剤 (J) の量は、顔料 (A) の重量と樹脂 (B) の重

dispersed, when the sum of the weight of pigment (A) and the weight of resin (D) is made into 1 weight-part, 1 to 30 weight-parts is preferable.

However, further 2 to 10 weight-parts is preferable.

**[0048]**

In the manufacturing method 3 of this invention similarly, the amount of mixed solvent (H) in the mixed solvent (H) solution (V) of hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and hydrophobic organic-solvent (F) with which pigment (A) dispersed and which are dispersed or dissolved in water, when the sum of the weight of pigment (A) and the weight of resin (B) is made into 1 weight-part, 1 to 30 weight-parts is preferable. However, further 2 to 10 weight-parts is preferable.

**[0049]**

In the manufacturing method 4 of this invention similarly, the amount of mixed solvent (H) in the mixed solvent (H) solution (VI) of hydrophilic organic-solvent (C) of resin (D) and hydrophobic organic-solvent (F) which are dispersed or dissolved in Wed. by neutralization with which pigment (A) dispersed, when the sum of the weight of pigment (A) and the weight of resin (D) is made into 1 weight-part, 1 to 30 weight-parts is preferable. However, further 2 to 10 weight-parts is preferable.

**[0050]**

In the manufacturing method 5 of this invention similarly, hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) dispersed or dissolved in water, and the amount of mixed solvent (J) in the mixed solvent (J) solution (VII) containing as main components water (E), when the sum of the weight of pigment (A) and the weight of resin (B) is made into 1 weight-part, 1 to 30 weight-parts



量の和を1重量部としたとき、1～30重量部が好ましいが、さらには2～10重量部が好ましい。また親水性有機溶剤(C)と水(E)との重量比は、1：9から9：1が好ましい。

#### 【0051】

本発明のインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法によって得られる水性インク組成物には湿潤剤、つまりインクジェット記録装置のノズル部分において、インクが乾燥し、ノズルを塞いでしまうことを防止するために、インクが乾燥することを抑制する化合物を入れることが好ましい。

#### 【0052】

湿潤剤としては親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコール化合物が好ましく、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオールが挙げられる。これらの多価アルコール化合物は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。

#### 【0053】

これらの多価アルコール化合物の添加量は、インクジェット記録用水性インク組成物の0～5

is preferable.

However, further 2 to 10 weight-parts is preferable.

Moreover, as for the weight ratio of hydrophilic organic-solvent (C) and water (E), 1:9 to 9:1 is preferable.

#### [0051]

In a moistening agent (nozzle part of the in other words, inkjet-recording apparatus) at the water-based ink composition obtained by the manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording of this invention, in other words, it is preferable to put the compound which suppresses that an ink dries in order to prevent for an ink to dry and to plug up a nozzle in the nozzle part of an inkjet-recording apparatus.

In other words, it is in the nozzle part of "{inkjet-recording apparatus,

#### [0052]

As a moistening agent, polyhydric-alcohol compounds other than hydrophilic organic-solvent (C) are preferable, for example, an ethylene glycol, a polyethyleneglycol, a propylene glycol, polypropylene glycol, a triethyleneglycol, a poly triethyleneglycol, a tetraethylene glycol, a polytetra ethylene glycol, 1,3- butanediol, glycerol, 1, and a 2,6- hexane triol are mentioned.

These polyhydric-alcohol compounds may use 1 type, moreover, more than one are also combinable.

#### [0053]

As for the additional amount of these polyhydric-alcohol compounds, 0 to 50weight% of the water-based ink composition for inkjet

0重量%が好ましく、さらには5～30重量%が好ましい。

**【0054】**

これらの多価アルコールは、本発明の各製造方法における脱溶剤後に、加えることもでき、また製造方法1及び3における、水を主成分とする液体(II)に加えることもでき、また製造方法2及び4の製造方法における、水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)に加えることもでき、また製造方法5の製造方法における親水性有機溶剤(B)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)に加えることもできる。

**【0055】**

次に、本発明のインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法を詳細に説明する。最初に製造方法1について説明する。製造方法1における水に分散又は溶解する樹脂(B)としては、既に述べたようにエントロピー的に又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂又は中和されたイオン性モノマーを含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が挙げられるが、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、後者の樹脂が好ましい。

**【0056】**

イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂と、中和剤(F)を親水性有機溶剤(C)に分散又は溶解する。次に顔料(A)を加え、顔料(A)を分散する。但し、中

recording is preferable, furthermore, 5 to 30 weight% is preferable.

**[0054]**

These polyhydric alcohols, it can also add after de-solvent in each manufacturing method of this invention, moreover, it can also add to liquid (II) in manufacturing methods 1 and 3 which has water as a main component.

Moreover, it can also add to the liquid-mixture object (IV) which contains water (E) and neutralizing-agent (F) in a manufacturing method of manufacturing methods 2 and 4, moreover, it can also add to mixed solvent (J) containing as main components hydrophilic organic-solvent (B) and water (E) in the manufacturing method of a manufacturing method 5.

**[0055]**

Next, the manufacturing method of the water-based ink composition for inkjet recording of this invention is demonstrated in detail.

A manufacturing method 1 is demonstrated initially.

As resin (B) dispersed or dissolved in the water kicked to a manufacturing method 1, as already stated, the resin obtained by making the monomer component containing the resin which stabilizes the dispersion of a pigment in entropy or in three dimensions, or the neutralized ionic monomer react is mentioned.

However, the resin of the point which is excellent in the stability of dispersion and water resistance to the latter is preferable.

**[0056]**

The resin obtained by making the monomer component containing an ionic monomer react and neutralizer (F) are dispersed or dissolved in hydrophilic organic-solvent (C).

Next, pigment (A) is added and pigment (A) is dispersed.

However, after dispersing solvent (C) in a

和剤 (F) は、溶剤 (C) に顔料を分散した後に加えても良い。このとき必要であれば、分散助剤を使用しても良い。

pigment, it may add neutralizer (F).

As long as it is necessary at this time, it may use the dispersion support agent.

#### 【0057】

顔料 (A) を分散する方法は、例えばペイントシェイカー、ボールミル、ロールミル、スピードラインミル、ホモキサー及びサンドグラインダーを用いて分散する方法が挙げられる。

#### [0057]

The method the method of dispersing pigment (A) disperses using for example, a paint shaker, a ball mill, a roll mill, a speed line mill, a homo mixer, and a Sand grinder is mentioned.

#### 【0058】

イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂と、中和剤 (F) に顔料 (A) を分散後、親水性有機溶剤 (C) を加えることもできる。これにより、顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) 溶液 (I) が得られる。

#### [0058]

Hydrophilic organic-solvent (C) can also be added after dispersing the resin obtained by making the monomer component containing an ionic monomer react, and neutralizer (F) in pigment (A).

Thereby, the hydrophilic organic-solvent (C) solution (I) of resin (B) with which pigment (A) dispersed and which is dispersed or dissolved in water is obtained.

#### 【0059】

水を主成分とする液体 (I I) としては、水単独でも良く、また親水性有機溶剤 (C) 以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

#### [0059]

As liquid (II) which has water as a main component, a water independent is sufficient, moreover, polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C) may be included, moreover, the various additive may be included.

#### 【0060】

顔料 (A) が分散した溶液 (I) と、水を主成分とする液体 (I I) との混合方法は、制限されない。例えば、次のいずれの方法でも良い。

#### [0060]

The mixed method of the solution (I) with which pigment (A) dispersed, and liquid (II) which has water as a main component is not limited. For example, the following any method is also good.

#### 【0061】

方法 (1) 液体 (I I) を溶液 (I) に滴下する方法。

#### [0061]

Method (1) Method to drop liquid (II) to a solution (I).

Method (2) Method to drop a solution (I) to

方法(2) 溶液(I)を液体(I I)に滴下する方法。

方法(3) 溶液(I)と液体(I I)を別の容器に同時に滴下する方法。

**【0062】**

さらには方法(1)が好ましく、さらには、液体(I I)を溶液(I)に滴下するときに、溶液(I)を攪拌しながら液体(I I)を滴下する方法が好ましい。

**【0063】**

顔料(A)が分散した溶液(I)と、水を主成分とする液体(I I)との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法としては、例えば膜分離法、溶剤吸着法及び減圧蒸留法が挙げられる。

**【0064】**

膜分離法は、限外濾過膜により、溶剤を透過させ、溶剤を除去する方法である。溶剤吸着法は、溶剤のみを吸着する物質を入れたセルに混合物を通し、溶剤を吸着させて、溶剤を除去する方法である。

**【0065】**

減圧蒸留法は、混合物を常圧又は減圧下で物質が気化するときに必要なエネルギーを外部から加え、混合物の温度における蒸気圧の大きい物質から徐々に気化させ、物質を除去する方法である。従って、混合物から溶剤を除去するには、混合物の温度における溶剤の蒸気圧が水の蒸

liquid (II).

Method (3) Method to drop a solution (I) and liquid (II) simultaneously to another container.

**[0062]**

Furthermore, method (1) is preferable, furthermore, when dropping liquid (II) to a solution (I), the method of dropping liquid (II) is preferable, stirring a solution (I).

**[0063]**

A solvent is removed from a blend after mixing with the solution (I) with which pigment (A) dispersed, and liquid (II) which has water as a main component.

As a method of removing a solvent, a membrane-separation method, a solvent absorption process, and a vacuum-distillation method are mentioned, for example.

**[0064]**

A membrane-separation method permeates a solvent by the ultrafiltration membrane.

It is the method of removing a solvent.

A solvent absorption process is the method of making the cell which put the material which adhere to only a solvent adhere to through and a solvent for a blend, and removing a solvent.

**[0065]**

Vacuum distillation method, a normal pressure or an energy necessary when a material vaporizes under reduced pressure is added from the outside, and a mixture is gradually vaporized from the material with a large steam pressure kicked to the temperature of a mixture. It is the method of removing a material.

Therefore, in order to remove a solvent from a blend, it is preferable that the steam pressure of the solvent in the temperature of a blend is larger than the steam pressure of water.

気圧より大きいことが好ましい。

**【0066】**

既に列記した疎水性有機溶剤 (G) 及び親水性有機溶剤 (C) には、蒸気圧が 760 mmHg となるときの温度を示したが、その温度が水の蒸気圧が 760 mmHg となる温度 100℃ より低い溶剤が好ましい。

**【0067】**

上記の製造方法 1 に記載の製造方法により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

**【0068】**

次に、製造方法 2 について説明する。製造方法 2 における中和により水に分散又は溶解する樹脂 (D) としては、既に述べたように、例えばイオン性モノマーを反応性成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が挙げられる。

**【0069】**

中和により水に分散又は溶解する樹脂 (D) を、親水性有機溶剤 (C) に分散又は溶解する。次に顔料 (B) を加え、顔料を分散する。このとき分散助剤を使用しても良い。顔料を分散する方法は既に述べた通りである。樹脂 (D) に顔料を分散後、親水性有機溶剤 (C) を加えても良い。

**【0070】**

これにより、顔料 (A) が分散

**[0066]**

In hydrophobic organic-solvent (G) and hydrophilic organic-solvent (C) which were already listed, temperature in case a steam pressure serves as 760 mmHg(s) was shown. However, a solvent with the temperature lower than temperature 100 degrees-Celsius from which the steam pressure of water serves as 760 mmHg(s) is preferable.

**[0067]**

The excellent ink composition for inkjet recording is obtained by the manufacturing method of said manufacturing method 1 at a dispersion stability.

**[0068]**

Next, a manufacturing method 2 is demonstrated.

As resin (D) dispersed or dissolved in water by the neutralization kicked to a manufacturing method 2, as already stated, for example, the resin obtained by making the monomer component which contains an ionic monomer as a reactive component react is mentioned.

**[0069]**

Resin (D) dispersed or dissolved in water by neutralization is dispersed or dissolved in hydrophilic organic-solvent (C).

Next, pigment (B) is added and a pigment is dispersed.

At this time, it may use the dispersion support agent.

The method of dispersing a pigment is as having already stated.

It may add hydrophilic organic-solvent (C) after dispersing resin (D) in a pigment.

**[0070]**

Thereby, hydrophilic organic-solvent (C) solution (III) of resin (D) with which pigment (A)

した、中和により水に分散又は溶解する樹脂 (D) の親水性有機溶剤 (C) 溶液 (I I I) が得られる。

dispersed and which is dispersed or dissolved in water by neutralization is obtained.

**【0071】**

水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) としては、水 (E) と中和剤 (F) のみを含んでいても良く、また必要であれば、親水性有機溶剤 (C) 以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

**[0071]**

Only water (E) and neutralizing-agent (F) may be included as a liquid-mixture object (IV) which contains water (E) and neutralizing-agent (F), moreover, as long as it is necessary, polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C) may be included, moreover, the various additive may be included.

**【0072】**

顔料 (A) が分散した溶液 (I I I) と、水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) との混合方法は、制限されるものではない。例えば、次のいずれの方法でも良い。

**[0072]**

The mixed method with the liquid-mixture object (IV) which contains solution (III) with which pigment (A) dispersed, and water (E) and neutralizer (F) is not limited.

For example, the following any method is also good.

**【0073】**

方法 (4) 混合液体 (I V) を溶液 (I I I) に滴下する方法。

方法 (5) 溶液 (I I I) を混合液体 (I V) に滴下する方法。

方法 (6) 溶液 (I I I) と混合液体 (I V) を別の容器に同時に滴下する方法。

**[0073]**

Method (4) Method to drop a liquid-mixture object (IV) to solution (III).

Method (5) Method to drop solution (III) to a liquid-mixture object (IV).

Method (6) Method to drop solution (III) and a liquid-mixture object (IV) simultaneously to another container.

**【0074】**

さらには方法 (4) が好ましく、さらには、混合液体 (I V) を溶液 (I I I) に滴下するときに、溶液 (I I I) を攪拌しながら混合液体 (I V) を滴下する方法が好ましい。

**[0074]**

Furthermore, method (4) is preferable, furthermore, when dropping a liquid-mixture object (IV) to solution (III), the method of dropping a liquid-mixture object (IV) is preferable, stirring solution (III).

## 【0075】

顔料 (A) が分散した溶液 (I I I) と、水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた通りである。

## 【0076】

上記の製造方法 2 により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

## 【0077】

次に、製造方法 3 について説明する。製造方法 3 における水に分散又は溶解する樹脂 (B) としては、既に述べたようにエントロピー的に又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂又は中和したイオン性モノマーを含む樹脂が挙げられるが、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、中和した、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂が挙げられるが好ましい。

## 【0078】

イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂と、中和剤 (F) を、疎水性有機溶剤 (G)、又は親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (G) の混合溶剤 (H) に分散又は溶解する。ここでイオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂は、中和された、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂となる。次に顔料 (A) を加え、顔料を分散する。

## [0075]

A solvent is removed from a blend after mixing with the liquid-mixture object (IV) which contains solution (III) with which pigment (A) dispersed, and water (E) and neutralizer (F). The method of removing a solvent is as having already stated.

## [0076]

The excellent ink composition for inkjet recording is obtained by said manufacturing method 2 at a dispersion stability.

## [0077]

Next, a manufacturing method 3 is demonstrated.

As resin (B) dispersed or dissolved in the water kicked to a manufacturing method 3, as already stated, the resin containing the resin which stabilizes the dispersion of a pigment in entropy or in three dimensions, or the neutralized ionic monomer is mentioned.

However, it is preferable although the neutralized resin which was obtained considering the ionic monomer as a reaction component is mentioned from the point which is excellent in the stability of dispersion, and water resistance.

## [0078]

The resin obtained considering the ionic monomer as a reaction component and neutralizer (F) are dispersed or dissolved in mixed solvent (H) of hydrophobic organic-solvent (G), or hydrophilic organic-solvent (C) and hydrophobic organic-solvent (G).

The resin obtained considering the ionic monomer as a reaction component here turns into neutralized resin which was obtained considering the ionic monomer as a reaction component.

Next, pigment (A) is added and a pigment is dispersed.

**【0079】**

但し、中和剤（F）は、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂と、疎水性有機溶剤（G）、又は親水性有機溶剤（C）と疎水性有機溶剤（G）の混合溶剤（H）に、顔料（A）を分散後に加えても良い。このとき必要ならば、分散助剤を使用しても良い。顔料を分散する方法は既に述べた通りである。

**【0080】**

また、顔料分散後、親水性有機溶剤（C）及び／又は疎水性有機溶剤（G）を加えることもできる。但し、疎水性有機溶剤（G）のみで分散したものには親水性有機溶剤（C）を加える。これにより、顔料（A）が分散した、水に分散又は溶解する樹脂（B）の親水性有機溶剤（C）と疎水性有機溶剤（G）との混合溶剤（H）溶液（V）が得られる。

**【0081】**

水を主成分とする液体（I I）としては、水単独でも良く、また親水性有機溶剤（C）以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

**【0082】**

顔料（A）が分散した溶液（V）と、水を主成分とする液体（I I）との混合方法は、制限されない。例えば次のいずれの方法でもよい。

**【0083】****[0079]**

However, neutralizing-agent (F) may add an ionic monomer to the resin obtained as a reaction component, and hydrophobic organic-solvent (G) or mixed solvent (H) of hydrophilic organic-solvent (C) and hydrophobic organic-solvent (G), after dispersing pigment (A).

As long as it is necessary at this time, it may use the dispersion support agent.

The method of dispersing a pigment is as having already stated.

**[0080]**

Moreover, hydrophilic organic-solvent (C) and/or hydrophobic organic-solvent (G) can also be added after pigment dispersion.

However, hydrophilic organic-solvent (C) is added to what dispersed only by hydrophobic organic-solvent (G).

Thereby, the mixed solvent (H) solution (V) of hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and hydrophobic organic-solvent (G) which pigment (A) dispersed and which are dispersed or dissolved in water is obtained.

**[0081]**

As liquid (II) which has water as a main component, a water independent is sufficient, moreover, polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C) may be included, moreover, the various additive may be included.

**[0082]**

The mixed method of the solution (V) with which pigment (A) dispersed, and liquid (II) which has water as a main component is not limited.

For example, the following any method is also good.

**[0083]**



方法(7) 液体(II)を溶液(V)に滴下する方法。

方法(8) 溶液(V)を液体(II)に滴下する方法。

方法(9) 溶液(V)と液体(II)を別の容器に同時に滴下する方法。

Method (7) Method to drop liquid (II) to a solution (V).

Method (8) Method to drop a solution (V) to liquid (II).

Method (9) Method to drop a solution (V) and liquid (II) simultaneously to another container.

#### 【0084】

さらには方法(7)が好ましく、さらには、液体(II)を溶液(V)に滴下するときに、溶液(V)を攪拌しながら液体(II)を滴下する方法が好ましい。

#### [0084]

Furthermore, method (7) is preferable, furthermore, when dropping liquid (II) to a solution (V), the method of dropping liquid (II) is preferable, stirring a solution (V).

#### 【0085】

製造方法3の水性インクの製造方法においては、顔料(A)が分散している溶液(V)と水を主成分とする液体(II)を混合する工程において、顔料(A)が分散している溶液(V)に含まれる疎水性有機溶剤(G)が混合中に相分離を起こさないことが、本製造方法の必須条件である。

#### [0085]

In the manufacturing method of the water-based ink of a manufacturing method 3, be in the process which mixes liquid (II) which has water as a main component with the solution (V) with which pigment (A) is dispersing.

It is the indispensable condition of this manufacturing method not to generate phase separation, while mixing hydrophobic organic-solvent (G) contained in the solution (V) with which pigment (A) is dispersing.

#### 【0086】

つまり、顔料(A)が分散している溶液(V)と水を主成分とする液体(II)とを混合することにより、疎水性有機溶剤(G)と親水性有機溶剤(C)の混合溶剤(H)に溶解している樹脂の溶解度が徐々に減少し、樹脂が顔料(A)の表面に徐々に吸着し、顔料(A)が樹脂により被覆される。樹脂の溶解度がさらに減少し、樹脂単独の分散粒子を生成することもあるが、既に顔料(A)は樹脂に

#### [0086]

The solubility of the resin currently dissolved in mixed solvent (H) of hydrophobic organic-solvent (G) and hydrophilic organic-solvent (C) decreases gradually by in other words mixing the solution (V) with which pigment (A) is dispersing, and liquid (II) which has water as a main component, a resin adhere to gradually on the surface of pigment (A), and pigment (A) is coated with a resin.

The solubility of a resin may further decrease and may generate a resin independent dispersed particle.

However, pigment (A) is coated with a resin, and even if the dispersion stability of a pigment (A) particle is ensured and a resin independent

よって被覆され、顔料（Ａ）粒子の分散安定性は確保されており、樹脂単独の分散粒子が生成しても、本製造方法の目的を妨げるものではない。

**【００８７】**

顔料（Ａ）が分散している溶液（Ｖ）と、水を主成分とする液体（ＩＩ）を混合する工程において、顔料（Ａ）が分散している溶液（Ｖ）に含まれる疎水性有機溶剤（Ｇ）が混合中に相分離を起こす場合は、つまり疎水性有機溶剤（Ｇ）を主成分とする相と水（Ｅ）及び親水性有機溶剤（Ｃ）を主成分とする相が形成された場合、分散している顔料（Ａ）粒子は両相の間を通過する度に、顔料（Ａ）粒子を保護していた樹脂が剥がれたり、吸着したりを繰り返し、顔料（Ａ）粒子は凝集し、凝集した顔料（Ａ）は沈降する。この現象はソルベントショックと言われる。従って、分散安定性に優れたインクジェット記録用水性インク組成物は得られない。

**【００８８】**

顔料（Ａ）が分散している溶液（Ｖ）と水を主成分とする液体（ＩＩ）を混合する工程において、顔料（Ａ）が分散している溶液（Ｖ）に含まれる疎水性有機溶剤（Ｇ）が混合中に相分離を起こさないことの確認は、例えば、以下のように行うことができる。

**【００８９】**

顔料（Ａ）が分散している溶液

dispersed particle generates it, it does not already bar the objective of this manufacturing method.

**[0087]**

In the process which mixes liquid (II) which has water as a main component with the solution (V) with which pigment (A) is dispersing, when generating phase separation while mixing hydrophobic organic-solvent (G) contained in the solution (V) with which pigment (A) is dispersing, in other words, when the phase which has as a main component the phase, water (E), and hydrophilic organic-solvent (C) which, have hydrophobic organic-solvent (G) as a main component is formed, the resin which protected the pigment (A) particle whenever it passed through between both phases separates or adhere to the pigment (A) particle which is dispersing.

Repeating these, a pigment (A) particle is aggregated and aggregated pigment (A) settles. This phenomenon is called solvent shock.

Therefore, the excellent water-based ink composition for inkjet recording is not obtained by the dispersion stability.

**[0088]**

In the process which mixes liquid (II) which has water as a main component with the solution (V) with which pigment (A) is dispersing, the confirmation of not generating phase separation, while mixing hydrophobic organic-solvent (G) contained in the solution (V) with which pigment (A) is dispersing, for example, it can carry out as follows.

**[0089]**

When manufacturing the solution (V) with which

(V) を製造するときに、水に分散又は溶解する樹脂 (B) と顔料 (A) を除いた組成物を製造する。該組成物と水を主成分とする液体 (I I) を混合する工程において、該組成物に含まれる疎水性有機溶剤 (G) が相分離を起こさないことを確認する。

**【0090】**

つまり、疎水性有機溶剤 (G) を主成分とする相と水 (E) と親水性有機溶剤 (C) を主成分と相に分離しないことを確認する。相分離が発生すれば、相の密度の差で相が上下に分離することで、相分離が確認でき、混合物を攪拌しているときは、相が連続相と不連続相に分離し、混合物は白濁することにより、相分離が確認できる。

**【0091】**

相分離が起こる場合、顔料 (A) が分散している溶液 (V) に含まれる親水性有機溶剤 (C) 及び／又は疎水性有機溶剤 (G) の種類と量を調整することで、相分離が起こらないようにすることは常に可能である。親水性有機溶剤 (C) 及び／又は疎水性有機溶剤 (G) の種類と量の調整により、顔料 (A) が分散している溶液 (V) と水を主成分とする液体 (I I) とを、相分離を起こさずに、混合することができる。

**【0092】**

顔料 (A) が分散した溶液 (V) と水を主成分とする液体 (I

pigment (A) is dispersing, the composition except resin (B) and pigment (A) which are dispersed or dissolved in water is manufactured.

In the process which mixes liquid (II) which has this composition and water as a main component, it confirms that hydrophobic organic-solvent (G) contained in this composition does not generate phase separation.

**[0090]**

It confirms, not separating the phase and water (E) which have hydrophobic organic-solvent (G) as a main component, and hydrophilic organic-solvent (C) to a main component and a phase in other words.

If phase separation generates, phase separation can be confirmed because a phase separates vertically with the difference of the density of a phase, while stirring the mixture, a phase separates to a continuous phase and a discontinuous phase, by becoming cloudy, a mixture can confirm phase separation.

**[0091]**

When phase separation happens, by adjusting the kind and amount of hydrophilic organic-solvent (C) contained in the solution (V) with which pigment (A) is dispersing, and/or hydrophobic organic-solvent (G), it can always perform making it phase separation not happen. With the kind of hydrophilic organic-solvent (C) and/or hydrophobic organic-solvent (G), and adjustment of an amount, the solution (V) with which pigment (A) is dispersing, and liquid (II) which has water as a main component can be mixed, without generating phase separation.

**[0092]**

A solvent is removed from a blend after mixing with the solution (V) with which pigment (A) dispersed, and liquid (II) which has water as a

I) との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた通りである。

**【0093】**

上記の製造方法 3 により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

**【0094】**

次に、製造方法 4 について説明する。製造方法 4 における中和により水に分散又はする樹脂 (D) としては、既に述べたように、例えばイオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂が挙げられる。

**【0095】**

イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂に、疎水性有機溶剤 (G)、又は親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (G) の混合溶剤 (H) に分散又は溶解する。次に顔料 (A) を加え、顔料を分散する。このとき必要であれば、分散助剤を使用しても良い。顔料を分散する方法は既に述べた通りである。

**【0096】**

顔料分散後、親水性有機溶剤 (C) 及び／又は疎水性有機溶剤 (G) を加えることもできる。但し、疎水性有機溶剤 (G) のみで分散したものには、親水性有機溶剤 (C) を加える。これにより、顔料 (A) が分散した、中和により水に分散又は溶解す

main component.

The method of removing a solvent is as having already stated.

**[0093]**

The excellent ink composition for inkjet recording is obtained by said manufacturing method 3 at a dispersion stability.

**[0094]**

Next, a manufacturing method 4 is demonstrated.

As resin (D) dispersed or used as water by the neutralization kicked to a manufacturing method 4, as already stated, the resin obtained considering the monomer component containing an ionic monomer as a reactive component is mentioned.

**[0095]**

The monomer component containing an ionic monomer is dispersed or dissolved in the resin obtained as a reactive component at mixed solvent (H) of hydrophobic organic-solvent (G), or hydrophilic organic-solvent (C) and hydrophobic organic-solvent (G).

Next, pigment (A) is added and a pigment is dispersed.

As long as it is necessary at this time, it may use the dispersion support agent.

The method of dispersing a pigment is as having already stated.

**[0096]**

Hydrophilic organic-solvent (C) and/or hydrophobic organic-solvent (G) can also be added after pigment dispersion.

However, hydrophilic organic-solvent (C) is added to what dispersed only by hydrophobic organic-solvent (G).

Thereby, the mixed solvent (H) solution (VI) of hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and hydrophobic organic-solvent (G) which pigment

る樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (G) との混合溶剤 (H) 溶液 (V I) が得られる。

**【0097】**

水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) としては、水 (E) と中和剤 (F) のみを含んでいても良く、また親水性有機溶剤 (C) 以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

**【0098】**

顔料 (A) が分散した溶液 (V I) と、水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) との混合方法は、制限されない。例えば次のいずれの方法でも良い。

**【0099】**

方法 (10) 混合液体 (I V) を溶液 (V I) に滴下する方法。  
 方法 (11) 溶液 (V I) を混合液体 (I V) に滴下する方法。  
 方法 (12) 溶液 (V I) と混合液体 (I V) を別の容器に同時に滴下する方法。

**【0100】**

さらには方法 (10) が好ましく、さらには、混合液体 (I V) を溶液 (V I) に滴下するときに、溶液 (V I) を攪拌しながら混合液体 (I V) を滴下する方法が好ましい。

**【0101】**

(A) dispersed and which are dispersed or dissolved in water by neutralization is obtained.

**[0097]**

Only water (E) and neutralizing-agent (F) may be included as a liquid-mixture object (IV) which contains water (E) and neutralizing-agent (F), moreover, polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C) may be included, moreover, the various additive may be included.

**[0098]**

The mixed method with the liquid-mixture object (IV) which contains the solution (VI) with which pigment (A) dispersed, and water (E) and neutralizer (F) is not limited.

For example, the following any method is also good.

**[0099]**

Method (10) Method to drop a liquid-mixture object (IV) to a solution (VI).

Method (11) Method to drop a solution (VI) to a liquid-mixture object (IV).

Method (12) Method to drop a solution (VI) and a liquid-mixture object (IV) simultaneously to another container.

**[0100]**

Furthermore, method (10) is preferable, and when dropping a liquid-mixture object (IV) to a solution (VI), the method of dropping a liquid-mixture object (IV) is still more preferable [ stirring a solution (VI) ].

**[0101]**

In the manufacturing method of the water-based

製造方法 4 の水性インクの製造方法においては、顔料 (A) が分散している溶液 (VI) と水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (IV) とを混合する工程において、顔料 (A) が分散している溶液 (VI) に含まれる疎水性有機溶剤 (G) が混合中に相分離を起こさないことが、本製造方法の必須条件である。本条件が必須条件であることの理由及び、本条件を満たすための方法については、製造方法 3 の説明時に既に述べた通りである。

**【0102】**

顔料 (A) が分散した溶液 (VI) と水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (IV) との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた。

**【0103】**

上記の製造方法 4 により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

**【0104】**

次に、製造方法 5 について説明する。製造方法 5 における水に分散又は溶解する樹脂 (B) としては、既に述べたようにエントロピー的に又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂又は中和した、イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂が挙げられるが、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、後者の樹脂

ink of a manufacturing method 4, in the process which mixes the liquid-mixture object (IV) which contains the solution (VI) and water (E) which pigment (A) is dispersing, and neutralizing-agent (F), it is the indispensable condition of this manufacturing method not to generate phase separation, while mixing hydrophobic organic-solvent (G) contained in the solution (VI) with which pigment (A) is dispersing.

It is as having already described the method for fulfilling the reason and these conditions of these conditions being indispensable conditions at the time of description of a manufacturing method 3.

**[0102]**

A solvent is removed from a blend after mixing with the liquid-mixture object (IV) which contains the solution (VI) and water (E) which pigment (A) dispersed, and neutralizer (F). The method of removing a solvent was already described.

**[0103]**

The excellent ink composition for inkjet recording is obtained by said manufacturing method 4 at a dispersion stability.

**[0104]**

Next, a manufacturing method 5 is demonstrated.

As resin (B) dispersed or dissolved in the water kicked to a manufacturing method 5, the resin which stabilizes the dispersion of a pigment in entropy or in three dimensions as already stated, or the neutralized resin which was obtained considering the monomer component containing an ionic monomer as a reactive component is mentioned.

However, the resin of the point which is excellent in the stability of dispersion and water resistance to the latter is preferable.

が好ましい。

**【0105】**

製造方法5における親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)としては、親水性有機溶剤(C)と水(E)のみを含んでいても良く、また親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

**【0106】**

イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂と、中和剤(F)を、親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)に分散又は溶解する。ここでイオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂は、中和された、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂となる。次に顔料(A)を加え、顔料(A)を分散する。このとき必要であれば、分散助剤を使用しても良い。顔料(A)を分散する方法は既に述べた通りである。

**【0107】**

これに、必要に応じて、更に水(E)、親水性有機溶剤(C)、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコール及び各種添加剤からなる群から選ばれる1種以上を加えることができる。これにより、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混

**[0105]**

As a mixed solvent (J) containing as main components hydrophilic organic-solvent (C) to kick and water (E), only hydrophilic organic-solvent (C) and water (E) may be included in the manufacturing method 5, moreover, polyhydric alcohols other than hydrophilic organic-solvent (C) may be included, moreover, the various additive may be included.

**[0106]**

The resin obtained considering the monomer component containing an ionic monomer as a reactive component and neutralizer (F) are dispersed or dissolved in mixed solvent (J) containing as main components hydrophilic organic-solvent (C) and water (E).

The resin obtained considering the ionic monomer as a reaction component here turns into neutralized resin which was obtained considering the ionic monomer as a reaction component.

Next, pigment (A) is added and pigment (A) is dispersed.

As long as it is necessary at this time, it may use the dispersion support agent.

The method of dispersing pigment (A) is as having already stated.

**[0107]**

1 or more type further chosen from the group comprising polyhydric alcohols other than water (E), hydrophilic organic-solvent (C), and hydrophilic organic-solvent (C) and various additive agent can be added to this as required. Thereby, the mixed solvent (J) solution (VII) containing as main components hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and water (E) with which pigment (A) dispersed and which is dispersed or dissolved in water is obtained.

合溶剤 (J) 溶液 (VII) が得られる。

**【0108】**

次に、顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) 溶液 (VII) から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた通りである。

**【0109】**

上記の製造方法 5 により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

**【0110】**

尚、製造方法 1, 3 及び 5 においては、樹脂 (B) が水に分散しなくなる様な第三成分を併用しないのが、本発明の効果を奏する上では好ましい。製造方法 2 及び 4 においては、中和剤 (F) と逆の極性を有する中和剤を併用しないのが、本発明の効果を奏する上では好ましい。前記第三成分及び逆極性の中和剤を用いる場合には、本発明の効果を損なわない範囲で使用し、その使用量は、極力最小限に止める。

**【0111】**

本発明の製造方法 1～5 により得られた、各インクジェット記録用水性インク組成物を、顔料 (A) の分散安定性を損なわない範囲において、再度分散することが出来る。分散する方法は

**[0108]**

Next, a solvent is removed from the mixed solvent (J) solution (VII) containing as main components hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) dispersed or dissolved in water which pigment (A) dispersed, and water (E). The method of removing a solvent is as having already stated.

**[0109]**

The excellent ink composition for inkjet recording is obtained by said manufacturing method 5 at a dispersion stability.

**[0110]**

In addition, in manufacturing-method 1,3 and 5, it is preferable not to use together a 3rd component of which resin (B) stops dispersing water, when there is an effect of this invention. In manufacturing methods 2 and 4, it is preferable not to use together the neutralizer which has a polarity contrary to neutralizer (F), when there is an effect of this invention. In using said 3rd component and reversed polarity neutralizer, it uses in the range which does not impair the effect of this invention, and stops the amount used as much as possible to the minimum.

**[0111]**

Each water-based ink composition for inkjet recording obtained by the manufacturing method 1-5 of this invention can be in the range which does not impair the dispersion stability of pigment (A), and it can be again dispersed in it. The method of dispersing is as having already stated.



既に述べた通りである。

**【0112】**

製造方法1～5によって得られた、インクジェット記録用水性インク組成物はいずれも分散安定性に優れているが、更に分散している顔料粒子の体積平均粒径が1ミクロン未満であれば、分散安定性は更に良い。但し、体積平均粒径はメジアン（中央値）とする。

**[0112]**

The water-based ink composition for inkjet recording obtained by the manufacturing method 1-5

All are excellent in the dispersion stability.

However, a dispersion stability is still better if the volume mean diameter of the pigment particle which is dispersing further is less than 1 micron.

However, a volume mean diameter is taken as median (median).

**【0113】**

本発明のインクジェット記録用水性インク組成物には、その他の添加物をそれぞれの目的に応じて加えることが出来る。例えば、増粘剤、流動性改良剤、界面活性剤、電導度調整剤、pH調整剤、酸価防止剤、防腐剤、殺菌剤、紫外線吸収剤、消泡剤、浸透剤が挙げられる。

**[0113]**

Another additive can be added to the water-based ink composition for inkjet recording of this invention according to each objective.

For example, a thickener, a fluid improvement agent, a surface active agent, an electric-conductivity conditioner, pH conditioner, an acid-value preventive, preservative, disinfectant, a ultraviolet absorber, an antifoamer, and a penetrant are mentioned.

**【0114】**

**[0114]**

**【実施例】**

以下において、本発明の実施例及び比較例を示すが、これらの実施例は本発明を明確にするためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。尚、実施例及び比較例中の部は特に断らない限り、重量部とする。

**[Example]**

It is in below and the Example of this invention and Comparative example are shown.

However, these Examples are for clarifying this invention.

The range of this invention is not limited.

In addition, the part in an Example and Comparative Example is taken as unless otherwise indicated weight part.

**【0115】**

実施例及び比較例の水溶性インク組成物の原料、分散方法、混合方法、溶剤除去条件及び分散顔料の体積平均粒径を第1表から第5表に示す。なお第1表には、

**[0115]**

The volume mean particle diameter of the raw material of the water-based ink composition of an Example and a Comparative example, a dispersion method, a mixed method, solvent removal conditions, and the dispersion pigment is shown from a Table 1 to a 5th table.

製造方法 1 の実施例、第 2 表には製造方法 2 の実施例、第 3 表には製造方法 3 の実施例、第 4 表には製造方法 4 の実施例、第 5 表には製造方法 5 の実施例を示した。

In addition, the Example of a manufacturing method 1 was shown in the Table 1.

The Example of a manufacturing method 2 was shown to table 2.

The Example of a manufacturing method 3 was shown in the 3rd table.

The Example of a manufacturing method 4 was shown in the 4th table.

The Example of a manufacturing method 5 was shown in the 5th table.

#### 【0116】

合成例 1 (スチレン-アクリル酸エステル系共重合体の合成)  
 攪拌機、温度計、環流コンデンサー付きのセパラブルフラスコに 2-ブタノン (MEK) 667 部を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 79℃まで昇温する。内温を 79℃に保ち、メタクリル酸 150 部、スチレン 590 部、2-エチルヘキシルアクリレート 110 部、メチルメタクリレート 150 部及びパーブチル O (日本油脂製の tert-ブチルパーオキシオクトエート) 10 部の混合物を約 2 時間かけて添加し、反応させる。添加終了後、2、5、9 及び 13 時間後に MEK 3 部及びパーブチル O 0.3 部の混合物を添加し、反応を継続させる。モノマー添加終了後 21 時間後に内温を下げて、反応を終了させ、スチレン-アクリル酸エステル系共重合体の MEK 溶液を得た。

#### 【0116】

##### Synthesis example 1

(Synthesis of a styrene-acrylate type copolymer)

667 parts (MEK) of 2-butanones are prepared to a thing separable flask with a stirrer, a thermometer, and a back-flow condenser, it temperature raises to 79 degrees-Celsius, substituting by nitrogen while stirring.

An inside temperature is maintained at 79 degrees-Celsius, 150 parts of methacrylic acids, 590 parts of styrene, 110 parts of 2-ethylhexyl acrylates, 150 parts of methylmethacrylates, and a per butyl O(tert-butylperoxy octoate made from Japanese fats and oils) 10 part mixture are added, and are made to react over about 2 hours.

After the addition completion, 3 part of MEK(s) and a per butyl O0.3 part mixture are added 2, 5, 9, and 13 hours after, reaction is continued.

An inside temperature is lowered 21 hours after after the monomer addition completion, and reaction is terminated.

The MEK solution of a styrene-acrylate type copolymer was obtained.

#### 【0117】

得られたスチレン-アクリル酸エステル系共重合体の MEK 溶液の粘度は、ガードナーで Z7 であり、固形分は 60%であった。更に MEK 333 部加え、

#### 【0117】

The viscosity of the MEK solution of the obtained styrene-acrylate type copolymer is Z7 in a Gardner.

The solid content was 60 %.

Furthermore, in addition, the solid content was made into 50 weight% 333 part of MEK(s).

固形分を50重量%とした。またこの共重合体の酸価は100 mgKOH/gであり、重量平均分子量はポリスチレン換算で36,000であった〔以下、このスチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を樹脂(a)と略記する。〕。

## 【0118】

合成例2 (スチレン-アクリル酸エステル系共重合体の合成)  
攪拌機、温度計、環流コンデンサー付きのセパラブルフラスコにMEK 667部を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温する。内温を70℃に保ち、メタクリル酸150部、スチレン590部、2-エチルヘキシルアクリレート110部、メチルメタクリレート150部及びAIBN (アゾビスイソブチルニトリル) 10部の混合物を約2時間かけて添加し、反応させる。添加終了後、4及び8時間後にAIBN 2部、また12及び16時間後にAIBN 1部を添加し、反応を継続させる。モノマー添加終了後22時間後に内温を下げて、反応を終了させ、MEK 333部を追加し、スチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を得た。

## 【0119】

この溶液の固形分は50重量%であり、得られたスチレン-アクリル酸エステル系共重合体の酸価100 mg KOH/gであり、重量平均分子量はポリスチレン換算で27,000であつ

Moreover, the acid value of this copolymer is 100 mgKOH/g.

The weight average molecular weight was 36,000 in polystyrene conversion.

Hereafter, the MEK solution of this styrene-acrylate type copolymer is abbreviated as resin (a).

## [0118]

## Synthesis example 2

(Synthesis of a styrene-acrylate type copolymer)

667 part of MEK(s) are prepared to a thing separable flask with a stirrer, a thermometer, and a back-flow condenser, and its temperature raises to 70 degrees-Celsius, substituting by nitrogen while stirring.

An inside temperature is maintained at 70 degrees-Celsius, and 150 parts of methacrylic acids, 590 parts of styrene, 110 parts of 2-ethylhexyl acrylates, 150 parts of methylmethacrylates, and the blend of 10 part of AIBN(s) (azobisisobutyronitril) are added, and are made to react over about 2 hours.

After the addition completion, 1 part of AIBN(s) is added 2 part of AIBN(s), 12, and 16 hours after 4 and 8 hours after, reaction is continued.

An inside temperature is lowered 22 hours after after the monomer addition completion, and reaction is terminated.

333 part of MEK(s) are added, the MEK solution of a styrene-acrylate type copolymer was obtained.

## [0119]

The solid content of this solution is 50 weight%. It is 100 mgKOH/g in acid value of the obtained styrene-acrylate type copolymer.

The weight average molecular weight was 27,000 in polystyrene conversion.

Hereafter, the MEK solution of this styrene-acrylate type copolymer is abbreviated as resin

た〔以下、このスチレンーアク (b).  
リル酸エステル系共重合体のM  
EK溶液を樹脂 (b) と略記す  
る。〕。

**【0120】**

実施例1 (製造方法1による実  
施例)

250mlの広口ポリビンにJ  
oncryl 68 (ジョンソ  
ンポリマー製スチレンー (メ  
タ) アクリル酸エステル系共重  
合体) を20部、メタノールを  
60部及び中和剤であるMDA  
(N-メチルジエタノールアミ  
ン) を4.97部 (中和率6  
0%) 入れ、均一に溶解した。  
更に3mmφのガラスビーズを  
200部及び ELFTEx 8(キャ  
ボット製カーボンブラック) を  
20部入れ、ペイントコンディ  
ショナーで2時間分散した。

**【0121】**

この顔料を分散した溶液80部  
を攪拌機付きのセパラブルフラ  
スコに仕込み、更にメタノール  
80部を加え、攪拌し、顔料  
(A) が分散した、水に分散又  
は溶解する樹脂 (B) の親水性  
有機溶剤 (C) 溶液 (I) を得  
た。

**【0122】**

攪拌機を回転させながら、これ  
に、水480部を毎分4mlの  
速度で滴下した。

**【0123】**

滴下終了後、フラスコ内の混合  
物をエバポレーターに移し、混  
合物の温度を50℃に保持し、

**[0120]**

Example 1 (Example by the manufacturing  
method 1)

It is Joncryl to a 250 ml wide-mouth poly bottle.  
68 [ 20-part ] (styrene-(meth)acrylic-ester type  
copolymer made from a Johnson polymer) is  
put, 4.97 part (N-methyldiethanolamine) (60 %  
of neutralization rates) of MDA(s) which are 60  
parts and a neutralizing agent about methanol  
were put, and they were dissolved uniformly.  
200 parts and 20 part of ELFTEx(s)8 (carbon  
black made from a Cabot) were put, and the  
paint conditioner dispersed the 3 moremm (phi)  
glass bead for 2 hours.

**[0121]**

80 parts of solutions which dispersed this  
pigment were prepared to the thing separable  
flask with a stirrer, 80 parts of methanol were  
added and stirred further, and the hydrophilic  
organic-solvent (C) solution (I) of resin (B) with  
which pigment (A) dispersed and which is  
dispersed or dissolved in water was obtained.

**[0122]**

480 parts of water were dropped to this at  
speed of 4 ml/m, rotating a stirrer.

**[0123]**

After completion of dripping, the mixture in a  
flask was moved to the evaporator, the  
temperature of a mixture was maintained to 50  
degrees-Celsius, the internal pressure of an

エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中のメタノールを除去した。エバポレーターの内圧を最終的に 60 mmHg まで下げて、溶剤の除去を終了した。

**【0124】**

得られた水性インク組成物を水で 100 倍に希釈して、粒度分布測定装置マイクロトラック UPA150 (リーズアンドノー スロップ製) で粒度を測定したところ、メジアンが 0.46  $\mu$ m であり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。インク画像の耐水性も良好であった。

**【0125】****【表 1】**

evaporator was lowered gradually, and the methanol in a mixture was removed.

Finally the internal pressure of an evaporator was lowered to 60 mmHg(s), and the removal of a solvent was completed.

**[0124]**

The obtained water-based ink composition was diluted 100 times with water, and the particle size was measured by particle-size-distribution measuring-device Microtrac UPA150 (produced by "rizu and northrop").

Median is 0.46 micronm(s).

The dispersion stability is excellent extremely and the clogging of a nozzle did not have it through the long period of time, either.

The water resistance of an ink image was also favorable.

**[0125]****[Table 1]**

第1表

	顔料 (A)	樹脂		分散媒	分散方法
実施例 1	ELFTEX8 20部 (カーボンブラック) (キャボット製)	Joncryl 68 20部 (酸価195) (ジョンソンポリマー製)		メタノール 60部 MDA 4.97部 (中和剤) (中和率60%)	ガラスビーズ 200部 (3mmφ) 分散時間 2hrs
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (ミダ)
80部	メタノール 80部	水 480部	液体(II)を 4ml/min. で滴下	温度50℃ 圧力60mmHg	0.46μm

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 1; ...20 parts ... (Carbon black) (made by Cabot); ...20 parts ... (Acid value195)  
(made by Johnson polymer); Methanol 60 parts, ... (neutralizing agent)(neutralization  
rate 60%); Glass beads 200 parts ... Dispersion time

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Liquid which has water as  
main component (II); Mixing method; Solvent removal conditions; Volume mean  
particle diameter (median)

80 parts; Methanol ...; Water ...; Dropping the liquid (II) at 4ml/min.; Temperature ...  
Pressure ...; ...

## 【0126】

実施例 2 (製造方法 2 による実  
施例)

250ml の広口ポリビンに J  
o n c r y l 68 を 20 部、  
メタノールを 60 部入れ、均一

## [0126]

Example 2 (Example by the manufacturing  
method 2)

20 parts of Joncryl 68 are put into a 250 ml  
wide-mouth poly bottle, 60 parts of methanol  
were put and it dissolved uniformly.  
200 parts and 20 parts of Raven1040 (carbon

に溶解した。更に3 mmφのガラスビーズを200部及びRaven 1040(コロンビアカーボン製カーボンブラック)を20部入れ、ペイントコンディショナーで2時間分散した。この顔料を分散した溶液50部を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更にメタノール50部を加え、攪拌し、顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)溶液(III)を得た。

## 【0127】

攪拌機を回転させながら、これに水480部及びMDA 3.7部(中和率90%)の混合液体(IV)を毎分2 mlの速度で滴下した。

## 【0128】

滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を50℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中のメタノールを除去した。エバポレーターの内圧を最終的に65 mmHgまで下げて、溶剤の除去を終了した。

## 【0129】

得られた水性インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布を測定したところ、メジアンが0.75 μmであり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰りもなかった。インク画像の耐水性も良好であった。

black made from Colombia carbon) are put for a 3 moremm (phi) glass bead, the paint conditioner dispersed for 2 hours.

50 parts of solutions which dispersed this pigment are prepared to a thing separable flask with a stirrer, furthermore, 50 parts of methanol are added, it stirred and hydrophilic organic-solvent (C) solution (III) of resin (D) with which pigment (A) dispersed and which is dispersed or dissolved in water by neutralization was obtained.

## 【0127】

480 parts of water and the liquid-mixture object (IV) of 3.7 part of MDA(s) (90 % of neutralization rates) were dropped to this at speed of 2 ml/m, rotating a stirrer.

## 【0128】

After completion of dripping, the mixture in a flask is moved to an evaporator, the temperature of a mixture is maintained to 50 degrees-Celsius, the internal pressure of an evaporator was lowered gradually and the methanol in a mixture was removed. Finally the internal pressure of an evaporator was lowered to 65 mmHg(s), and the removal of a solvent was completed.

## 【0129】

The obtained water-based ink composition was diluted 100 times with water, and the particle size distribution was measured. Median is 0.75 micronm(s). The dispersion stability is excellent very much and the clogging of a nozzle did not have it through the long period of time, either. The water resisting property of an ink image was also favorable.

【 0 1 3 0 】

[0130]

【表 2】

[Table 2]

第 2 表

	顔料 (A)		樹脂	分散媒	分散方法
実施例 2	Raven 1040 20部 (カーボンブラック) (コロンビアカーボン製)		Joncryl 68 20部	メタノール 60部	ガラスビーズ 200部 (3mmφ) 分散時間 2hrs
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	混合液体 (I V)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メジアン)
50部	メタノール 50部	水 300部 MDA 3.7部 (中和率90%)	液体(IV)を 2ml/min. 滴下	温度50℃ 圧力65mmHg	0.75μm

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 2; ...20 parts ... (Carbon black) (made by Colombia carbon); ...20 parts;

Methanol 60 parts; Glass beads 200 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Mixing liquid; Mixing method;

Solvent removal conditions; Volume mean particle diameter (median)

50 parts; Methanol ...; Water ... (Neutralization rate 90%); Dropping the liquid (IV) at

2ml/min.; Temperature ... Pressure ...;



**【0131】**

実施例 3～7（製造方法 3 による実施例）

250 ml の広口ポリビンに第 3 表の「樹脂」と「分散媒」を入れ、均一に溶解した。更に第 3 表の「分散方法」に記載のビーズと「顔料（A）」を入れ、ペイントコンディショナーで「分散方法」に記載の時間分散した。この顔料を分散した溶液を第 3 表の「顔料分散溶液の量」に記載の量を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更に「追加溶剤」記載の溶剤等を加え、攪拌し、顔料（A）が分散した、水に分散又は溶解する樹脂（B）の親水性有機溶剤（C）と疎水性有機溶剤（G）との混合溶剤（H）溶液（V）を得た。

**【0132】**

攪拌機を回転させながら、これに、第 3 表記載の「水を主成分とする液体（I I）」を「混合方法」記載の方法で混合した。

**【0133】**

混合終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を 50℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中の溶剤を除去した。エバポレーターの内圧は最終的に「溶剤除去条件」記載の圧力まで下げて、溶剤の除去を終了した。

**【0134】**

得られた実施例 3 から 7 の水性

**[0131]**

Example 3-7 (Example by the manufacturing method 3)

The "resin" and a "dispersion medium" of a 3rd table are put into a 250 ml wide-mouth poly bottle, it dissolved uniformly.

Furthermore, the bead and "pigment (A)" as described in a "dispersion method" of a 3rd table are put, it dispersed over the hour as described in a "dispersion method" with the paint conditioner.

The amount as described in "the amount of a pigment dispersion solution" of a 3rd table is prepared to a thing separable flask with a stirrer for the solution which dispersed this pigment, furthermore, the solvent of "additional solvent" description etc. is added and stirred, the mixed solvent (H) solution (V) of hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and hydrophobic organic-solvent (G) which pigment (A) dispersed and which are dispersed or dissolved in water was obtained.

**[0132]**

"Liquid (II) which has water as a main component" of 3rd table description was mixed by the method of "mixed method" description to this, rotating a stirrer.

**[0133]**

After the mixed completion, the mixture in a flask is moved to an evaporator, the temperature of a mixture was maintained to 50 degrees-Celsius, the internal pressure of an evaporator was lowered gradually, and the solvent in a mixture was removed.

Finally the internal pressure of an evaporator was lowered to the pressure of "solvent removal condition" description, and completed the removal of a solvent.

**[0134]**

When the water-based ink composition of obtained Example 3-7 is diluted 100 times with

インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布を測定したところ、いずれもメジアンが1ミクロン未満であり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。いずれのインク画像の耐水性も良好であった。

**【0135】**

尚、上記実施例3～7の組成物から顔料と樹脂を除いて、同様の操作を行い、混合工程中に、相の分離が起こらないことを確認の上に、各実施例を行った。

**【0136】****【表3】**

water and a particle size distribution is measured, median of all is less than 1 micron. The dispersion stability is excellent extremely and the clogging of a nozzle did not have it through the long period of time, either. The water resistance of any ink image was also favorable.

**[0135]**

In addition, except for a pigment and a resin, similar operation is performed from the composition of said Example 3-7, and it confirms that separation of a phase does not take place into a mixed process. After that, each Example was performed.

**[0136]****[Table 3]**

第3表

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 3	Raven 1255 20部 (カーボンブラック) (コロンビアカーボン製)	Joncryl SCX-817X 30部 (酸価55) (ジョンソンポリマー製)	MEK 30部 IPA 30部 MDA 3.15部 (中和率90%)	ステンレスビーズ 500部 (3mmφ) 分散時間 2hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メジアン)
50部	MEK 30部 IPA 30部	水 400部	液体(II)を 2ml/min. で 滴下	温度50℃ 圧力70mmHg	0.26μm

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 3; ...20 parts ... (Carbon black) (made by Colombia carbon); ...30 parts  
 ... (Acid value55) (made by Johnson polymer); ... 30 parts, ... (neutralization rate  
 90%); Stainless steel beads 500 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Liquid which has water as  
 main component (II); Mixing method; Solvent removal conditions; Volume mean  
 particle diameter (median)

50 parts; 30 parts ...; Water ...; Dropping the liquid (II) at 2ml/min.; Temperature ...  
 Pressure ...; ...

【0137】

[0137]

【表4】

[Table 4]

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 4	Raven 1040 20部	樹脂(a) 20部 (固形分酸価100)	MEK 60部 MDA 1.44部 (中和率68%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 2hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (ミクロン)
50部	MEK 15部 IPA 25部	水 300部	液体(II)を 2ml/min.で 滴下	温度50℃ 圧力60mmHg	0.42μm

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 4; ...20 parts; resin (a) 20 parts (Solid part's acid value 100); ... 60 parts, ...  
(neutralization rate 68%); Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Liquid which has water as  
main component (II); Mixing method; Solvent removal conditions; Volume mean  
particle diameter (median)50 parts; 15 parts ...; Water ...; Dropping the liquid (II) at 2ml/min.; Temperature ...  
Pressure ...; ...

【 0 1 3 8 】

[0138]

【表 5】

[Tabl 5]

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂		分散媒	分散方法
実施例 5	ELFTEX 8 20部	樹脂(a) 20部 (固形分酸価100)		MEK 60部	ガラスビーズ 150部 (0.2mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メジアン)
50部	MEK 16.5部 IPA 23.8部 MDA 0.68部 (中和率 64%)	水 333部	液体(II)を 2ml/min. で 滴下	温度50℃ 圧力80mmHg	0.18μm

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 5; ...20 parts; resin (a) 20 parts (Solid part's acid value 100); ... 60 parts;

Glass beads 500 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Liquid which has water as main component (II); Mixing method; Solvent removal conditions; Volume mean particle diameter (median)

50 parts; 16.5 parts ..... (neutralization rate 64%); Water ...; Dropping the liquid (II) at 2ml/min.; Temperature ... Pressure ...;

【 0 1 3 9 】

[0139]

## 比較例 1

追加溶剤の欄の「MEK 16.5部、IPA 23.8部及びMDA 0.94部」を「MEK 40.3部及びMDA 0.94部」とした以外は、実施例 6 と同様な操作を行った。

## 【0140】

即ち、250ml の広口ポリビンに樹脂 (b) を 20 部、MEK を 60 部入れ、均一に溶解した。更に 0.2mmφ のガラスビーズを 150 部及び ELFTX 8 を 20 部入れ、ペイントコンディショナーで 4 時間分散した。この顔料を分散した溶液 50 部を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更に、MEK 40 部及び MDA 0.94 部 (中和率 88%) を加え攪拌した。攪拌機を回転させながら、水 300 部を滴下した。但し、セパラブルフラスコに水を滴下すると、フラスコ内の液体の粘度は増加した。

## 【0141】

つまり、フラスコ内で疎水性溶剤を主成分とする連続相と水を主成分とする不連続相が形成された。

## 【0142】

更に水を滴下すると、転相が起こり、水を主成分とする連続相と疎水性溶剤を主成分とする不連続相が形成された。更に水を滴下すると、フラスコ内の液体の粘度は低下した。これは疎水性溶剤を主成分とする不連続相の体積分率が低下したためであ

## Comparative Example 1

The similar operation as Example 6 was performed except having set "16.5 part of MEK(s), 23.8 part of IPA(s), and 0.94 part of MDA(s)" of the column of an additional solvent to "40.3 part of MEK(s), and 0.94 part of MDA(s)."

## [0140]

That is, 20 parts of resin (b) are put into a 250 ml wide-mouth poly bottle, 60 parts of MEK were put and it dissolved uniformly.

150 parts of a 0.2 moremm (phi) glass bead are put, and 20 parts of ELFTX8 are put, the paint conditioner dispersed for 4 hours.

50 parts of the solution which dispersed this pigment are prepared to a thing separable flask with a stirrer, furthermore, 40 part of MEK(s) and 0.94 part (88 % of neutralization rates) of MDA(s) were added and stirred.

300 parts of water were dropped rotating a stirrer.

However, when water was dropped to the separable flask, the viscosity of the liquid in a flask increased.

## [0141]

In other words, the continuous phase which has a hydrophobic solvent as a main component within a flask, and the discontinuous phase which has water as a main component were formed.

## [0142]

Furthermore, when water was dropped, phase inversion took place and the continuous phase which has water as a main component, and the discontinuous phase which has a hydrophobic solvent as a main component were formed.

Furthermore, when water was dropped, the viscosity of the liquid in a flask reduced.

This is because the volume fraction of the discontinuous phase which has a hydrophobic

る。

solvent as a main component reduced.

**【0143】**

滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、溶剤を除去したところ、エバポレーターに大きさ1～3mmφの不定形の黒い沈殿物が認められた。また、インク画像の耐水性は優れていたが、そのまま用いたのでは、ノズルの目詰まりの原因となり、安定に記録することが不可能であった。凝集沈降したマイクロカプセル塊を除去するには遠心分離が必要であった。

**[0143]**

When the mixture in a flask was moved to the evaporator and the solvent was removed after completion of dripping, the deposit with black a size being amorphous at 1 - 3 mm (phi) to an evaporator was observed.

Moreover, the water resistance of an ink image was excellent.

It became the cause of the clogging of a nozzle and it became impossible however, to record stably in having used as it is.

The centrifugation was necessary in order to remove the microcapsule lump which did the flocking settling.

**【0144】**

**[0144]**

**【表6】**

**[Table 6]**

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 6	ELFTEX 8 20部	樹脂(b) 20部 (固形分酸価100)	MEK 60部	ガラスビーズ 150部 (0.2mmφ) 分散時間 4hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メジアン)
50部	MEK 16.5部 IPA 23.8部 MDA 0.94部 (中和率 100%)	水 333部 グリセリン 110部	液体(II)を 3ml/min.で 滴下	温度50℃ 最終圧力 85mmHg	0.17μm
比較例 1	追加溶剤を「MEK 40.3部、MDA 0.94部」とする以外は、実施例 6と同様な操作を行った。 その結果、1～3mmφの粒子が発生した。				

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 6; ...20 parts; Resin (b) 20 parts (Solid part's acid value 100); ... 60 parts;  
Glass beads 150 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Liquid which has water as  
main component (II); Mixing method; Solvent removal conditions; Volume mean  
particle diameter (median)

50 parts; 16.5 parts ... (Neutralization rate 100%); Water ... Glycerol ...; Dropping the  
liquid (II) at 3ml/min.; Temperature ... Final pressure ...; ...

Comparative Example 1; The similar operation as Example 6 was performed except  
setting additional solvent as "MEK 40.3 parts, MDA 0.94 parts." As a result, particles



of 1 to 3 mm (phi) were generated.

【 0 1 4 5 】

[0145]

【表 7】

[Table 7]

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 7	ELFTEX 8 20部	Ioncryl 683 20部 (酸価150) (ジョンソンポリマー製)	MEK 60部	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 8hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (ミクロン)
50部	MEK 15部 IPA 25部 MDA 1.9部 (中和率 60%)	水 300部	液体(II)を 2ml/min. で 滴下	温度50℃ 最終圧力 60mmHg	0.35μm

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 7; ...20 parts; ... 20 parts (Acid value 150)(Made by Johnson Polymer); ... 60 parts; Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Liquid which has water as main component (II); Mixing method; Solvent removal conditions; Volume mean

particle diameter (median)

50 parts; 15 parts ... (Neutralization rate 60%); Water ...; Dropping the liquid (II) at 2ml/min.; Temperature ... Final pressure ...; ...

**【0146】**

合成例 3

合成例 2 の「メタクリル酸 150 部、スチレン 590 部、2-エチルヘキシルアクリレート 110 部、メチルメタクリレート 150 部」を、「スチレン 694 部、2-エチルヘキシルアクリレート 129 部、メチルメタクリレート 177 部」とする以外は同様な操作を行い、スチレン-アクリル酸エステル系共重合体の MEK 溶液を得た。

**【0147】**

得られたスチレン-アクリル酸エステル系共重合体は、酸価ゼロ、重量平均分子量はポリスチレン換算で 27,000 であった〔以下、このスチレン-アクリル酸エステル系共重合体の MEK 溶液を樹脂 (c) と略記する。〕。

**【0148】**

比較例 2

250 ml の広口ポリビンに樹脂 (c) を 20 部、MEK を 60 部入れ、均一に溶解した。更に 0.2 mm φ のガラスビーズを 150 部及び ELFTEx 8 を 20 部入れ、ペイントコンディショナーで 4 時間分散した。この顔料を分散した溶液 50 部を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更に、MEK 40.

**[0146]**

Synthesis example 3

Similar operation is performed except making "150 parts of methacrylic acids, 590 parts of styrene, 110 parts of 2-ethylhexyl acrylates, and 150 parts of methylmethacrylates" of a synthesis example 2 into "694 parts of styrene, 129 parts of 2-ethylhexyl acrylates, and 177 parts of methylmethacrylates", the MEK solution of a styrene-acrylate type copolymer was obtained.

**[0147]**

The obtained styrene-acrylate type copolymer was acid-value zero, and the weight average molecular weight was 27,000 in polystyrene conversion.

Hereafter, the MEK solution of this styrene-acrylate type copolymer is abbreviated as resin (c).

**[0148]**

Comparative Example 2

20 parts of resin (c) were put into the 250 ml wide-mouth poly bottle, 60 parts of MEK were put, and it dissolved uniformly.

150 parts of a 0.2 moremm (phi) glass bead were put, and 20 parts of ELFTEx 8 were put, and the paint conditioner dispersed for 4 hours. 50 parts of solutions which dispersed this pigment were prepared to the thing separable flask with a stirrer, and 40.3 part of MEK(s) were added and stirred further.

The blend of Pluronic F68(non-ionic surfactant) 3 part and 300 parts of water was dropped

3部を加え攪拌した。攪拌機を回転させながら、プルロニック F 6 8 (非イオン界面活性剤) 3部と水300部の混合物を滴下した。

**【0149】**

滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、溶剤を除去した。得られた水性インクは、実施例6と同様に分散安定性には優れていたが、実施例6のそれに比べて、インク画像の耐水性はかなり劣ったものであった。

**【0150】**

実施例8 (製造方法4による実施例)

250mlの広口ポリビンに Joncryl 683を20部、MEKを60部入れ、均一に溶解した。更に3mmφのガラスビーズを240部及び ELFTEx 8を20部入れ、ペイントコンディショナーで8時間分散した。この顔料を分散した溶液50部に、MEKを15部及びIPA (イソプロピルアルコール) を25部を加え、顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)との混合溶剤(H)溶液(VI)を得た。

**【0151】**

水300部とMDA 1.9部(中和率60%)の混合液体(IV)を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込んだ。攪拌機を回転

rotating a stirrer.

**[0149]**

After completion of dripping, the mixture in a flask was moved to the evaporator and the solvent was removed.

The obtained water-based ink was excellent in the dispersion stability like Example 6.

However, compared with it of Example 6, the water resistance of an ink image was deteriorated considerably.

**[0150]**

Example 8 (Example by the manufacturing method 4)

Into a 250 ml wide-mouth poly bottle

20 part of Joncryl(s)683 are put, 60 part of MEK(s) were put and they were dissolved uniformly.

Furthermore, 240 parts of 3 mm (phi) glass beads are put, and 20 part of ELFTEx(s)8 were put and the paint conditioner dispersed for 8 hours.

15 part of MEK(s) and 25 part (isopropyl alcohol) of IPA(s) are added to 50 parts of solutions which dispersed this pigment, the mixed solvent (H) solution (VI) of hydrophilic organic-solvent (C) of resin (D) and hydrophobic organic-solvent (G) which pigment (A) dispersed and which are dispersed or dissolved in water by neutralization was obtained.

**[0151]**

300 parts of water and the liquid-mixture object (IV) of 1.9 part of MDA(s) (60 % of neutralization rates) were prepared to the thing separable flask with a stirrer.

The solution (VI) was dropped to the flask at

させながら、溶液（V I）を毎分 1 m l の速度でフラスコに滴下した。

**【0152】**

滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を 5 0℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中の溶剤を除去した。エバポレーターの内圧を最終的に 6 0 m m H g まで下げて、溶剤の除去を終了した。得られた水性インク組成物を水で 1 0 0 倍に希釈して、粒度分布を測定したところ、体積のメジアンが 0 . 2 1 μ m であり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。また、インク画像の耐水性も良好であった。

**【0153】**

尚、上記実施例 8 の組成物から顔料と樹脂を除いて、同様の操作を行い、混合工程中に、相の分離が起こらないことを確認してから、この実施例を行った。

**【0154】****【表 8】**

speed of 1 ml/m, rotating a stirrer.

**[0152]**

After completion of dripping, the mixture in a flask is moved to an evaporator, the temperature of a mixture is maintained to 50 degrees-Celsius, the internal pressure of an evaporator was lowered gradually and the solvent in a mixture was removed.

Finally the internal pressure of an evaporator was lowered to 60 mmHg(s), and the removal of a solvent was completed.

The median of the volume is 0.21 micronm(s), when the obtained water-based ink composition is diluted 100 times with water and a particle size distribution is measured.

The dispersion stability is excellent extremely and the clogging of a nozzle did not have it through the long period of time, either.

Moreover, the water resistance of an ink image was also favorable.

**[0153]**

In addition, except for a pigment and a resin, similar operation is performed from the composition of said Example 8, this Example was performed after confirming that separation of a phase did not take place into a mixed process.

**[0154]****[Table 8]**

第4表

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 8	ELFTEX 8 20部	Joncryl 683 20部	MEK 60部	ガラスビーズ* 240部 (3mmφ) 分散時間 8hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	混合液体 (I V)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (ミクロン)
50部	MEK 15部 IPA 25部	水 300部 MDA 1.9部 (中和率 60%)	液体(VI)を 1ml/min.で 滴下	温度50℃ 最終圧力 60mmHg	0.21μm

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 8; ...20 parts; ... 20 parts; ... 60 parts; Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Mixing liquid (IV); Mixing method; Solvent removal conditions; Volume mean particle diameter (median)

50 parts; 15 parts ...; Water ... (Neutralization rate 60%); Dropping the liquid (IV) at 1ml/min.; Temperature ... Final pressure ...; ...

#### 【0155】

実施例 9～14 (製造方法 5 による実施例)

250ml の広口ポリビンに第 5 表の「樹脂」と「分散媒」を入れ、分散又は溶解した。更に第 5 表の「分散方法」に記載の

#### [0155]

Example 9-14 (Example by the manufacturing method 5)

The "resin" and a "dispersion medium" of a 5th table were put into the 250 ml wide-mouth poly bottle, and it dispersed or dissolved.

Furthermore, the bead and "pigment (A)" as described in a "dispersion method" of a 5th

ビーズと「顔料 (A)」を入れ、ペイントコンディショナーで「分散方法」に記載の時間分散した。

**【0156】**

この顔料を分散した溶液を第5表の「顔料分散溶液の量」に記載の量を500mlのビーカーに入れ、更に「追加液体」記載の水等を加え、攪拌し、顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) 溶液 (VII) を得た。

**【0157】**

ビーカーの混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を50℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中の溶剤を除去した。エバポレーターの内圧は最終的に「溶剤除去条件」記載の圧力まで下げて、溶剤の除去を終了した。

**【0158】**

得られた実施例9から14の水性インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布を測定したところ、いずれもメジアンが1ミクロン未満であり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。また、インク画像の耐水性も良好であった。

**【0159】****【表9】**

table are put, it dispersed over the hour as described in a "dispersion method" with the paint conditioner.

**[0156]**

The amount as described in "the amount of a pigment dispersion solution" of a 5th table is put into a 500 ml beaker for the solution which dispersed this pigment, furthermore, the water of "additional liquid" description etc. is added and stirred, the mixed solvent (J) solution (VII) containing as main components hydrophilic organic-solvent (C) of resin (B) and water (E) with which pigment (A) dispersed and which is dispersed or dissolved in water was obtained.

**[0157]**

The mixture of a beaker is moved to an evaporator and the temperature of a mixture is maintained to 50 degrees-Celsius, the internal pressure of an evaporator was lowered gradually and the solvent in a mixture was removed.

Finally the internal pressure of an evaporator was lowered to the pressure of "solvent removal condition" description, and completed the removal of a solvent.

**[0158]**

When the water-based ink composition of obtained Example 9-14 is diluted 100 times with water and a particle size distribution is measured, median of all is less than 1 micron.

The dispersion stability is excellent extremely and the clogging of a nozzle did not have it through the long period of time, either.

Moreover, the water resistance of an ink image was also favorable.

**[0159]****[Table 9]**

第5表

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例 9	Raven 1255 4部	Ioncryn 683 2部	メタノール 60部 水 60部 MDA 1部 (中和率157%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メディアン)	
122部	水 60部	温度50℃ 最終圧力 105mmHg	0.11 μm	

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 9; ...4 parts; ... 2 parts; Methanol 60 parts, water ... (Neutralization rate 157%); Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Solvent removal conditions; Volume mean particle diameter (median)

122 parts; Water ...; Temperature ... Final pressure ...; ...

【0160】

[0160]

【表10】

[Table 10]

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例10	#45L 4部 (カーボンブラック) (三菱化学製)	Joncryl 683 2部	メタノール 60部 水 60部 MDA 1.44部 (中和率226%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (ミクロン)	
122部	水 60部 グリセリン40部 Proxel GXL 0.16部 (酸化防止 剤) (ICI製)	温度50℃ 最終圧力 100mmHg	0.11 μm	

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 10; ... 4 parts (Carbon black)(made by Mitsubishi Chemical); ... 2 parts;  
Methanol 60 parts, water ... (Neutralization rate 226%); Glass beads 240 parts ...  
Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Solvent removal conditions;  
Volume mean particle diameter (median)

122 parts; Water ... Glycerol ... (Antioxidant)(made by ICI); Temperature ... Final  
pressure ...; ...

【 0 1 6 1 】

[0161]



【表 1 1】

[Table 1]

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例11	Fastogen Blue TGR 10部 (フタロシアニン顔料) (大日本インキ化学工業製)	Joncryl 68 10部	メタノール 40部 水 40部 Solsperse 2000 1.5部 (分散助剤) (ゼネカ製) Solsperse 1200 0.4部 MDA 3.73部 (中和率90%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メジアン)	
90部	水 40部	温度50℃ 最終圧力 100mmHg	0.50 μm	

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 11; ... 10 parts (Phthalocyanine pigment)(Dainippon Ink & Chemicals); ... 10 parts; Methanol 40 parts, water ... (Dispersion adjuvant)(made by Zeneca) ... (Neutralization rate 157%); Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Solvent removal conditions;  
Volume mean particle diameter (median)

90 parts; Water ...; Temperature ... Final pressure ...; ...

【 0 1 6 2 】

[0162]

【表 1 2】

[Table 1]

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例12	Fastogen Blue TGR 10部	Joncryl 68 10部	メタノール 40部 水 40部 MDA 3.73部 (中和率90%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メディアン)	
80部	水 32部	温度50℃ 最終圧力 100mmHg	0.12μm	

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 12; ... 10 parts; ... 10 parts; Methanol 40 parts, water ... (Neutralization rate 90%); Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Solvent removal conditions; Volume mean particle diameter (median)

80 parts; Water ...; Temperature ... Final pressure ...; ...

【 0 1 6 3 】

[0163]

【表 1 3】

[Table 1]

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例13	Symuler Brilliant Carmine 6B 307 10部 (溶性アゾ顔料) (大日本インキ化学工業製)	Joncryl 683 5部	メタノール 40部 水 40部 MDA 2.5部 (中和率157%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (ミッド)	
93部	水 40部	温度50℃ 最終圧力 115mmHg	0.28 μm	

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 13; ... 10 parts (soluble azo pigment)(made by Dainippon Ink & Chemical); ... 5 parts; Methanol 40 parts, water ... (Neutralization rate 157%); Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Solvent removal conditions;  
Volume mean particle diameter (median)

93 parts; Water ...; Temperature ... Final pressure ...; ...

【 0 1 6 4 】

[0164]

【表 1 4】

[Table 1]

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例14	Symuler Fast Yellow GF conc. 10部 (ジアゾ顔料) (大日本インキ化学工業製)	Joncryl 683 5部	メタノール 40部 水 40部 MDA 2.5部 (中和率157%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (メジアン)	
94部	水 40部	温度50℃ 最終圧力 110mmHg	0.20 μm	

Row by Row, from the Top

Pigment(A); Resin; Dispersion medium; Dispersion method

Example 14; ... 10 parts (diaz pigment)(made by Dainippon Ink & Chemical); ... 5 parts; Methanol 40 parts, water ... (Neutralization rate 157%); Glass beads 240 parts ... Dispersion time ...

Amount of pigment dispersion solution; Additional solvent; Solvent removal conditions;  
 Volume mean particle diameter (median)

94 parts; Water ...; Temperature ... Final pressure ...; ...

【 0 1 6 5 】

[0165]

**【発明の効果】**

本発明の製造方法では、界面活性剤を用いずに、水に溶解又は分散しうる樹脂又は、中和により水に溶解又は分散しうる樹脂と中和剤とを併用して、水相と有機溶剤相とが連続相を形成する様にしてから脱溶剤するので、得られた水性インク組成物は分散安定性に極めて優れており、インキ画像の耐水性にも優れるという格別顕著な効果を奏する。従って、本発明の製造方法で得られた組成物は、インクジェット記録用水性インク組成物として使用するのに適している。

**[EFFECT OF THE INVENTION]**

With the manufacturing method of this invention The に which does not use a surfactant, the resin which may dissolve or disperse water or the resin which may dissolve or disperse water by neutralization, and a neutralizing agent are used together, and as a water phase and an organic-solvent phase form a continuous phase, since, de- solvent is carried out.

Therefore, the obtained water-based ink composition has the exceptional remarkable effect of being excellent also in the water resistance of an ink image while being excellent in the dispersion stability extremely.

Therefore, the composition obtained by the manufacturing method of this invention is suitable for using as a water-based ink composition for inkjet recording.

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-218013

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

---

(21)Application number : 07-029342

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 17.02.1995

(72)Inventor : ITO HIROYUKI

---

## (54) PRODUCTION OF AQUEOUS INK COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an aqueous ink composition having extremely improved pigment dispersion stability and excellent water resistance of ink image by blending a solution of a water-dispersible synthetic resin in a hydrophilic organic solvent, comprising dispersed pigment, with a liquid consisting essentially of water and removing the solvent.

**CONSTITUTION:** This composition is obtained by blending (A) a solution of a water-dispersible synthetic resin in a hydrophilic organic solvent, comprising dispersed pigment, with (B) a liquid consisting essentially of water preferably by a method for dripping the liquid B to the solution A which is being stirred and removing the solvent. When a black aqueous ink composition is used as the pigment, carbon black is preferably used. A resin obtained by neutralizing a carboxylic acid group-containing styrene-(meth)acrylic ester-based copolymer with a base is preferable as the synthetic resin. The solution A is prepared by dispersing or dissolving the resin and the neutralizing agent in the hydrophilic organic solvent, adding the pigment and dispersing by a ball mill, etc.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-218013

(43)公開日 平成8年 (1996) 8月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 D 11/00 P S Z

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平7-29342

(22)出願日 平成7年 (1995) 2月17日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 伊藤 廣行  
埼玉県上尾市小敷谷692-12

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用水性インク組成物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 顔料が分散した、水に分散又は溶解する樹脂の有機溶剤溶液と、水を主成分とする液体を混合してから、有機溶剤を除去する顔料分散型インクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。水に分散又は溶解する樹脂の有機溶剤と水とを主成分とする混合溶剤溶液に、顔料を分散させてから、有機溶剤を除去する顔料分散型インクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

【効果】 顔料分散安定性に極めて優れ、かつインキ画像の耐水性にも優れた、インクジェット記録用水性インク組成物が得られた。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する合成樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)溶液(I)と、水を主成分とする液体(II)とを混合してから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

【請求項2】顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する合成樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)溶液(III)と、水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)とを混合してから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法。

【請求項3】顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する合成樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)との混合溶剤(H)溶液(V)と、水

(E)を主成分とする液体(II)とを混合してから、脱溶剤をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液(V)と液体(II)との混合工程において、混合物が水(E)と親水性有機溶剤(C)とを主成分とする相と疎水性有機溶剤(G)を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤(C)及び/又は疎水性有機溶剤(G)の種類と使用量を調整した溶液(V)を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

【請求項4】顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する合成樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)との混合溶剤(H)溶液(VI)と、水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)とを混合してから、脱溶剤をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液(VI)と液体(IV)との混合工程において、混合物が水(E)と親水性有機溶剤(C)とを主成分とする相と疎水性有機溶剤(G)を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤(C)及び/又は疎水性有機溶剤(G)の種類と使用量を調整した溶液(VI)を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

【請求項5】顔料(A)と、水に分散又は溶解する合成樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)溶液(VII)とを混合して、顔料(A)を溶液(VII)に分散させてから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法。

【請求項6】分散した顔料(A)の体積平均粒子径が1ミクロン未満である請求項1、2、3、4又は5記載のインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法。

【請求項7】顔料(A)がカーボンブラックである請求項1、2、3、4又は5記載の製造方法。

【請求項8】顔料(A)が有機顔料である請求項5記載の製造方法。

2

【請求項9】樹脂(B)が、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体のカルボン酸基の少なくとも一部を、塩基からなる中和剤(F)で中和した樹脂である請求項1又は3記載の製造方法。

【請求項10】樹脂(B)が、酸価50~200mg KOH/gである、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であって、樹脂(B)の酸価に対する中和率が40%以上を、塩基からなる中和剤(F)で中和した樹脂である請求項9記載の製造方法。

【請求項11】樹脂(D)が、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であって、かつ中和剤(F)として塩基を用いる請求項2又は4記載の製造方法。

【請求項12】樹脂(D)が、酸価50~200mg KOH/gである、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であって、かつ前記樹脂(D)の酸価に対する中和率が40%以上となる塩基を含む中和剤(F)を用いる請求項11記載の製造方法。

【請求項13】樹脂(B)が、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体のカルボン酸基の少なくとも一部を、塩基からなる中和剤(F)で中和した樹脂である請求項5記載の製造方法。

【請求項14】樹脂(B)が、酸価50~200mg KOH/gである、分子中にカルボン酸基を有するスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であって、樹脂(B)の酸価に対する中和率が80%以上を、塩基からなる中和剤(F)で中和した樹脂である請求項13記載の製造方法。

【請求項15】塩基として、脂肪族アミン化合物、アルコールアミン化合物、アルカリ金属の水酸化物及びアルカリ土類金属の水酸化物よりなる群より選択された1種類以上の化合物を用いる請求項9、10、11、12、13又は14記載の製造方法。

【請求項16】脱溶剤後に、さらに親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを添加する請求項1、2、3、4又は5記載の製造方法。

【請求項17】水(E)を主成分とする液体(II)が、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含有する請求項1又は3記載の製造方法。

【請求項18】水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)が、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含有する請求項2又は4記載の製造方法。

【請求項19】水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)溶液(VII)が、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含有する請求項5記載の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録用水性インク組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在知られている各種記録方法の中で、騒音が小さく、高速記録が可能であり、しかも普通紙に記録が行えるインクジェット記録方法は極めて有用な記録方法である。

【0003】このインクジェット記録方法は、インクと言われる着色液体に熱を加えて気泡を発生させ、気泡が発生する時に生じる圧力でインクを直径30～50ミクロンのノズルから小液滴の形で飛ばし、それを紙等の被記録部材に付着させて、記録を行う方式、及びインクに圧電素子により圧力を加え、インクの小液滴をノズルから飛ばす方法が主な記録方法である。

【0004】この記録方法に用いるインクとして顔料分散型インクが考案されている。この顔料分散型インクを用いたインクジェット記録方法によるインク画像は耐光性に優れ、インク画像は滲まないが、顔料が凝集沈降し、ノズルに詰まると言う欠点がある。

【0005】上記の欠点を解決するため、特開平1-170672号、特開平1-170673号、特開平5-25415号及び特開平5-39447号各公報に、マイクロカプセルを含むインクジェット記録方法に用いられるインク組成物が提案されている。つまり、顔料を合成樹脂の疎水性有機溶媒中で分散し、これに水を加え、顔料と合成樹脂を含む疎水性有機溶媒を主成分とする不連続相と、水を主成分とする連続相を形成し、更に疎水性有機溶媒を除去することにより、合成樹脂により被覆された顔料（マイクロカプセル化顔料）の分散組成物を作製方法が提案されている。

【0006】しかし、いずれのマイクロカプセルもその大きさが数十から数ミクロンであり、それを含むインクを放置しておくと、マイクロカプセルが凝集沈降し、ノズルの目詰まりの原因となり、安定に記録することが不可能であると言う欠点がある。

【0007】さらに、特開昭63-232840号公報に、ゴア物質が分散又は溶解したポリマーの溶剤溶液を、ポリマーの非溶媒と界面活性剤の混合液体に添加して、微小カプセルのコロイド状態濁液を製造する方法が提案されているが、ポリマーの非溶媒にゴア物質が分散又は溶解したポリマーの溶剤溶液をそのまま添加すれば、ゴア物質が凝集沈降する。この凝集沈降を防ぐために、当該公報に記載されている通り、界面活性剤を必要とするが、この界面活性剤を入れることにより、インクジェット記録画像の耐水性が悪くなるという欠点が生じる。

【0008】また特開平3-221137号公報には、界面活性剤を用いなくて固体物質をマイクロカプセル化する方法として、顔料と自己水分散性樹脂を含む疎水性

有機溶媒を主成分とする不連続相と、水を主成分とする連続相を形成してから疎水性有機溶媒を除去して、顔料を前記樹脂でマイクロカプセル化する方法が記載されている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した界面活性剤を用いたマイクロカプセル化方法で得られるインクは、いずれも放置による凝集沈降やノズルの目詰まりこそ少ないが、得られたインク画像の耐水性が悪いという欠点がある。

【0010】一方、界面活性剤を用いないマイクロカプセル化方法で得られるインクは、インク画像の耐水性こそ、それを用いて得た画像より優れるが、いずれのインクも放置しておくと、マイクロカプセルが凝集沈降し、そのまま用いたのでは、ノズルの目詰まりの原因となり、安定に記録することが不可能であると言う欠点がある。凝集沈降したマイクロカプセル塊を除去するには遠心分離等の特別な処理も必要であり、煩雑である。

【0011】本発明は、従来のインクジェット記録方法に用いられている顔料分散型インクの分散安定性又は画像耐水性に劣ると言う欠点を解決するものである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記実状に鑑みて鋭意検討したところ、①顔料と自己水分散性の合成樹脂を含む疎水性有機溶媒を主成分とする不連続相と、水を主成分とする連続相を形成してから疎水性有機溶媒を除去するのではなく、また②顔料と合成樹脂を含む溶媒を主成分とする不連続相と、前記溶媒と任意に相溶しうる溶媒と界面活性剤とを主成分とする連続相を形成してから溶媒を除去するのでもなく、当該操作において、界面活性剤を用いず水溶性樹脂又は水分散性樹脂を用いた上で、有機溶剤相と水相とが連続相となる様に調整することにより、顔料粒子の良好な分散安定性と優れたインク画像の耐水性を兼備する、前記①及び②の欠点が解決されたインクが得られることを見い出して、本発明を完成するに至った。

【0013】即ち本発明の極めて優れる分散安定性と優れた耐水性のインク画像を兼備する、顔料が分散した水性インク組成物の製造方法は、大別すると、以下の5種類である。

【0014】1. 顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)溶液(I)と、水を主成分とする液体(II)とを混合してから、脱溶剤をすることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法(以下、製造方法1という。)

【0015】2. 顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)溶液(III)と、水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)とを混合してから、脱溶剤す

ることを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法（以下、製造方法2という。）。

【0016】3. 顔料（A）が分散した、水に分散又は溶解する樹脂（B）の親水性有機溶剤（C）と疎水性有機溶剤（G）との混合溶剤（H）溶液（V）と、水（E）を主成分とする液体（I I）とを混合してから、脱溶剤をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液（V）と液体（I I）との混合工程において、混合物が水（E）と親水性有機溶剤（C）とを主成分とする相と疎水性有機溶剤（G）を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤（C）及び／又は疎水性有機溶剤（G）の種類と使用量を調整した溶液（V）を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法（以下、製造方法3という。）。

【0017】4. 顔料（A）が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂（D）の親水性有機溶剤（C）と疎水性有機溶剤（G）との混合溶剤（H）溶液（V I）と、水（E）と中和剤（F）とを含有する混合液体（I V）とを混合してから、脱溶剤をするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法であって、前記溶液（V I）と液体（I V）との混合工程において、混合物が水（E）と親水性有機溶剤（C）とを主成分とする相と疎水性有機溶剤（G）を主成分とする相に分離しない様に、親水性有機溶剤（C）及び／又は疎水性有機溶剤（G）の種類と使用量を調整した溶液（V I）を用いることを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法（以下、製造方法4という。）。

【0018】5. 顔料（A）と、水に分散又は溶解する樹脂（B）の親水性有機溶剤（C）と水（E）とを主成分とする混合溶剤（J）溶液（V I I）とを混合して、顔料（A）を溶液（V I I）に分散させてから、脱溶剤することを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法（以下、製造方法5という。）。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明に使用される顔料（A）は、特に限定されるものではなく、公知慣用の無機顔料、有機顔料がいずれも使用できる。又、必要に応じてそれらに体質顔料を併用することもできる。

【0021】無機顔料としては、例えばカーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物及び金属塩化物が挙げられる。特に黒色水性インク組成物ではカーボンブラックが好ましく、カーボンブラックとして例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック及びチャンネルブラックが挙げられる。これらのカーボンブラックは1種類を使用しても良く、また複数のカーボンブラックを併用しても良い。

【0022】有機顔料として、例えば溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、不溶性ジアゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン

顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料及びキノフタロン顔料が挙げられる。これらの有機顔料は1種類を使用しても良く、また複数の有機顔料を併用しても良い。また無機顔料も併せて使用することができる。また流動性改良のため、体質顔料等も併せて使用することもできる。

【0023】体質顔料として、例えばシリカ、炭酸カルシウム、タルクが挙げられる。これらの体質顔料は単独で使用されることは希であり、通常、無機顔料又は有機顔料と併用して使用される。

【0024】また黒色水性インク組成物の調色のため、無機顔料及び／又は有機顔料の2種以上を併せて使用することもできる。また流動性改良のため、体質顔料等も併せて使用することができる。

【0025】これらの顔料（A）の添加量は、最終的に得る水性インク組成物の1〜30重量%相当量を用いることが好ましいが、なかでも1〜10重量%相当量がより好ましい。

【0026】顔料分散型水性インク組成物は、一般に非イオンの方法又はイオンの方法のいずれかによって安定化できる。非イオンの方法を使用する時、樹脂は親水性部分と疎水性部分を有し、疎水性部分で顔料表面に吸着し、親水性部分でエントロピー的又は立体的に顔料を分散安定化する。

【0027】この目的に有用な代表的な合成樹脂には、例えばポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイドが挙げられる。非イオンの方法はpH変化又はイオン性汚染に対して敏感ではないが、インク画像が耐水性に劣ると言う欠点がある。

【0028】イオンの方法では、顔料粒子を、例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸又はビニルスルホン酸等の、イオン性モノマーを必須成分として重合させて得た合成樹脂と、塩基との中和によって安定化できる。つまり、顔料粒子は中和された合成樹脂の解離によって形成される電気二重層を通して安定化されており、それによってイオンの反発力が顔料粒子の凝集を阻止している。

【0029】中和するための成分が揮発性を有する場合には、インク画像形成後、それが蒸発する傾向にあるので、合成樹脂は水溶性が低下し、インク画像の耐水性は向上する。

【0030】本発明の水に分散又は溶解する合成樹脂（B）としては、例えば上記の顔料表面に吸着し、エントロピー的又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂、及び中和した、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂が挙げられる。分散の安定性及び耐水性に優れている点から、中和した、イオン性モノマーを反応成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が

好ましい。合成樹脂(B)としては、水に分散する樹脂は、顔料表面への吸着性が高いため、分散顔料の機械的安定性が高くなることより、水に分散する樹脂のほうが、水に溶解する樹脂より好ましい。

【0031】本発明の中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)としては、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、イオン性モノマーを反応性成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が挙げられ、そのイオン性基を中和剤で中和することにより、中和した、イオン性モノマーを反応性成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂となるものが好ましい。合成樹脂(D)としては、中和したときに水に分散する樹脂のほうが、中和したときに水に溶解する樹脂より、分散顔料の機械的安定性が高くなるので、より好ましい。

【0032】上記のイオン性モノマーを含む樹脂としては、主に付加重合性ビニル基を有するモノマーよりなる樹脂であり、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基等のイオン性基が、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート及びスルホン化ビニルナフタレンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノマー等のイオン性モノマーを用いて樹脂中に導入される。

【0033】イオン性モノマーを含む樹脂に導入されるその他の付加重合性ビニル基を有する非イオン性モノマーとしては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル、アクリルニトリル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート及びN-ブトキシメチルアクリルアミドが挙げられる。

【0034】好ましくは、スチレン及び／又はスチレン誘導体とカルボン酸基を有するモノマーを必須モノマーとし、上記のその他のイオン性モノマー及び非イオン性モノマーよりなるスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が挙げられる。

【0035】これらのスチレンー(メタ)アクリル酸エ

$$\text{中和率}(\%) = W_a \times 5.611 \times 10^6 / (A \times W_p \times M) \quad \text{式(1)}$$

A : 樹脂の酸価(KOHmg/g)

$W_p$  : 使用した樹脂の重量(g)

M : 中和剤の分子量

$W_a$  : 添加した中和剤の重量(g)

【0042】本発明の疎水性有機溶剤(G)としては、水に対して難溶性の炭化水素系化合物であって、常温(25℃)において液体又は固体の化合物が使用でき

ステル系共重合体は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。またスチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を必須成分として、非イオンモノマーよりなる樹脂を1種類以上組み合わせることも出来る。

【0036】樹脂の酸価は、50~200mg KOH/g が好ましい。樹脂の使用量は、樹脂と顔料との重量比で1:10から5:1が好ましいが、さらには1:5から3:1が好ましい。

【0037】上記スチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を水に分散又は溶解するためには、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を中和することが必要である。スチレンー(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を中和する塩基からなる中和剤(F)としては、例えば脂肪族アミン化合物、アルコールアミン化合物、アルカリ金属の水酸化物及びアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。脂肪族アミン化合物としては、例えばアンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン及びトリメチルアミンが挙げられる。

【0038】アルコールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン及びN-メチルジエタノールアミンが挙げられる。

【0039】アルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物として、例えば水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム及び水酸化ストロンチウムが挙げられる。

【0040】これらの中和剤は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。中和剤の添加量は、前記製造方法1、2、3及び4に記載した製造方法においては、使用した樹脂の酸価に対する中和率で、40%以上が好ましく、前記製造方法5に記載した製造方法においては、使用した樹脂の酸価に対する中和率で、80%以上が好ましい。但し、中和剤の使用した樹脂の酸価に対する中和率は式(1)で表される。

【0041】

る。但し、常温で固体の化合物は、他の疎水性溶剤及び／又は親水性溶剤に溶解する化合物である。

【0043】疎水性有機溶剤としては、例えば、シクロペンタン(蒸気圧が760mmHgになる温度49℃)、ペンタン(36℃)、イソペンタン(28℃)、ネオペンタン(10℃)、メチルシクロペンタン(72℃)、シクロヘキサン(81℃)、n-ヘキサン(69℃)、2-メチルペンタン(60

℃)、3-メチルペンタン(63℃)、2,2-ジメチルブタン(50℃)、2,3-ジメチルブタン(58℃)、メチルシクロヘキサン(101℃)、ヘプタン(98℃)、2-メチルヘキサン(90℃)、3-メチルヘキサン(92℃)、2,3-ジメチルペンタン(90℃)、2,4-ジメチルペンタン(81℃)、エチルシクロヘキサン(131℃)等の飽和脂肪族炭化水素化合物、ベンゼン(80℃)、トルエン(110℃)、*o*-キシレン(144℃)、*m*-キシレン(139℃)、*p*-キシレン(138℃)等の芳香族炭化水素化合物、1-ブタノール(118℃)、2-ブタノール(100℃)、2-メチル-1-プロパノール(108℃)、1-ペンタノール(138℃)等の水に難溶性のアルコール化合物、エチルエーテル(35℃)、プロピルエーテル(89℃)、イソプロピルエーテル(68℃)、ブチルエチルエーテル(92℃)、1,2-エポキシブタン(63℃)、テトラヒドロピラン(88℃)等の水に難溶性のエーテル化合物、2-ブタノン(79℃)、3-ペンタノン(102℃)、4-メチル-2-ペンタノン(117℃)等の水に難溶性のケトン化合物、メチルアセテート(56℃)、エチルアセテート(77℃)、プロピルアセテート(102℃)、イソプロピルアセテート(88℃)等のエステル化合物及びクロロエタン(12℃)、1-クロロプロパン(47℃)、2-クロロプロパン(35℃)、1-クロロブタン(78℃)、2-クロロブタン(68℃)、ジクロロメタン(40℃)、クロロホルム(61℃)、四塩化炭素(77℃)、1,1-ジクロロエタン(57℃)、1,1,1-トリクロロエタン(74℃)等のハロゲン化合物が挙げられる。これらの疎水性有機溶剤は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。

【0044】本発明の親水性有機溶剤(C)としては、常温(25℃)において液体又は固体の炭化水素系化合物が使用できる。但し、常温で固体の化合物は、他の親水性有機溶剤及び/又は疎水性有機溶剤及び/又は水に溶解する化合物である。

【0045】親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール(64℃)、エタノール(78℃)、1-プロパノール(97℃)、2-プロパノール(82℃)等の親水性アルコール化合物、1,2-メトキシエタン(93℃)、テトラヒドロフラン(66℃)、*p*-ジオキサン(101℃)等の親水性エーテル化合物、アセトン(56℃)及び酢酸(118℃)が挙げられる。これらの親水性有機溶剤は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。

【0046】本発明の製造方法1において、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)溶液(I)中の親水性有機溶剤の量は、顔料(A)の重量と樹脂(B)の重量の和を1重量部としたとき、1~30重量部が好ましいが、さらには2~10重量部が好ましい。

【0047】同様に本発明の製造方法2において、顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)溶液(III)中の親

水性有機溶剤の量は、顔料(A)の重量と樹脂(D)の重量の和を1重量部としたとき、1~30重量部が好ましいが、さらには2~10重量部が好ましい。

【0048】同様に本発明の製造方法3において、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(F)との混合溶剤(H)溶液(V)中の混合溶剤(H)の量は、顔料(A)の重量と樹脂(B)の重量の和を1重量部としたとき、1~30重量部が好ましいが、さらには2~10重量部が好ましい。

【0049】同様に本発明の製造方法4において、顔料(A)が分散した、中和による水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(F)との混合溶剤(H)溶液(VI)中の混合溶剤(H)の量は、顔料(A)の重量と樹脂(D)の重量の和を1重量部としたとき、1~30重量部が好ましいが、さらには2~10重量部が好ましい。

【0050】同様に本発明の製造方法5において、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)溶液(VII)中の混合溶剤(J)の量は、顔料(A)の重量と樹脂(B)の重量の和を1重量部としたとき、1~30重量部が好ましいが、さらには2~10重量部が好ましい。また親水性有機溶剤(C)と水(E)との重量比は、1:9から9:1が好ましい。

【0051】本発明のインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法によって得られる水性インク組成物には湿潤剤、つまりインクジェット記録装置のノズル部分において、インクが乾燥し、ノズルを塞いでしまうことを防止するために、インクが乾燥することを抑制する化合物を入れることが好ましい。

【0052】湿潤剤としては親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコール化合物が好ましく、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオールが挙げられる。これらの多価アルコール化合物は1種類を使用しても良く、また複数組み合わせることも出来る。

【0053】これらの多価アルコール化合物の添加量は、インクジェット記録用水性インク組成物の0~50重量%が好ましく、さらには5~30重量%が好ましい。

【0054】これらの多価アルコールは、本発明の各製造方法における脱溶剤後に、加えることもでき、また製造方法1及び3における、水を主成分とする液体(II)に加えることもでき、また製造方法2及び4の製造方法における、水(E)と中和剤(F)とを含有する混

合液体(IV)に加えることもでき、また製造方法5の製造方法における親水性有機溶剤(B)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)に加えることもできる。

【0055】次に、本発明のインクジェット記録用水性インク組成物の製造方法を詳細に説明する。最初に製造方法1について説明する。製造方法1における水に分散又は溶解する樹脂(B)としては、既に述べたようにエントロピー的に又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂又は中和されたイオン性モノマーを含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が挙げられるが、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、後者の樹脂が好ましい。

【0056】イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂と、中和剤(F)を親水性有機溶剤(C)に分散又は溶解する。次に顔料(A)を加え、顔料(A)を分散する。但し、中和剤(F)は、溶剤(C)に顔料を分散した後に加えても良い。このとき必要であれば、分散助剤を使用しても良い。

【0057】顔料(A)を分散する方法は、例えばベントシェイカー、ボールミル、ローミル、スピードラインミル、ホモキサー及びサンドグラインダーを用いて分散する方法が挙げられる。

【0058】イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂と、中和剤(F)に顔料(A)を分散後、親水性有機溶剤(C)を加えることもできる。これにより、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)溶液(I)が得られる。

【0059】水を主成分とする液体(II)としては、水単独でも良く、また親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

【0060】顔料(A)が分散した溶液(I)と、水を主成分とする液体(II)との混合方法は、制限されない。例えば、次のいずれの方法でも良い。

【0061】方法(1) 液体(II)を溶液(I)に滴下する方法。

方法(2) 溶液(I)を液体(II)に滴下する方法。

方法(3) 溶液(I)と液体(II)を別の容器に同時に滴下する方法。

【0062】さらには方法(1)が好ましく、さらには、液体(II)を溶液(I)に滴下するときに、溶液(I)を攪拌しながら液体(II)を滴下する方法が好ましい。

【0063】顔料(A)が分散した溶液(I)と、水を主成分とする液体(II)との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法としては、例えば膜分離法、溶剤吸着法及び減圧蒸留法が挙げられる。

【0064】膜分離法は、限外濾過膜により、溶剤を透

過させ、溶剤を除去する方法である。溶剤吸着法は、溶剤のみを吸着する物質を入れたセルに混合物を通し、溶剤を吸着させて、溶剤を除去する方法である。

【0065】減圧蒸留法は、混合物を常圧又は減圧下で物質が気化するときに必要なエネルギーを外部から加え、混合物の温度における蒸気圧の大きい物質から徐々に気化させ、物質を除去する方法である。従って、混合物から溶剤を除去するには、混合物の温度における溶剤の蒸気圧が水の蒸気圧より大きいことが好ましい。

【0066】既に列記した疎水性有機溶剤(G)及び親水性有機溶剤(C)には、蒸気圧が760mmHgとなるときの温度を示したが、その温度が水の蒸気圧が760mmHgとなる温度100℃より低い溶剤が好ましい。

【0067】上記の製造方法1に記載の製造方法により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

【0068】次に、製造方法2について説明する。製造方法2における中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)としては、既に述べたように、例えばイオン性モノマーを反応性成分として含むモノマー成分を反応させて得られた樹脂が挙げられる。

【0069】中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)を、親水性有機溶剤(C)に分散又は溶解する。次に顔料(B)を加え、顔料を分散する。このとき分散助剤を使用しても良い。顔料を分散する方法は既に述べた通りである。樹脂(D)に顔料を分散後、親水性有機溶剤(C)を加えても良い。

【0070】これにより、顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)溶液(III)が得られる。

【0071】水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)としては、水(E)と中和剤(F)のみを含んでいても良く、また必要であれば、親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

【0072】顔料(A)が分散した溶液(III)と、水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)との混合方法は、制限されるものではない。例えば、次のいずれの方法でも良い。

【0073】方法(4) 混合液体(IV)を溶液(III)に滴下する方法。

方法(5) 溶液(III)を混合液体(IV)に滴下する方法。

方法(6) 溶液(III)と混合液体(IV)を別の容器に同時に滴下する方法。

【0074】さらには方法(4)が好ましく、さらには、混合液体(IV)を溶液(III)に滴下するときに、溶液(III)を攪拌しながら混合液体(IV)を滴下する方法が好ましい。

【0075】顔料(A)が分散した溶液(III)と、水(E)と中和剤(F)とを含有する混合液体(IV)との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた通りである。

【0076】上記の製造方法2により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

【0077】次に、製造方法3について説明する。製造方法3における水に分散又は溶解する樹脂(B)としては、既に述べたようにエントロピー的に又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂又は中和したイオン性モノマーを含む樹脂が挙げられるが、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、中和した、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂が挙げられるが好ましい。

【0078】イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂と、中和剤(F)を、疎水性有機溶剤(G)、又は親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)の混合溶剤(H)に分散又は溶解する。ここでイオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂は、中和された、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂となる。次に顔料(A)を加え、顔料を分散する。

【0079】但し、中和剤(F)は、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂と、疎水性有機溶剤(G)、又は親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)の混合溶剤(H)に、顔料(A)を分散後に加えても良い。このとき必要ならば、分散助剤を使用しても良い。顔料を分散する方法は既に述べた通りである。

【0080】また、顔料分散後、親水性有機溶剤(C)及び／又は疎水性有機溶剤(G)を加えることもできる。但し、疎水性有機溶剤(G)のみで分散したものには親水性有機溶剤(C)を加える。これにより、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)との混合溶剤(H)溶液(V)が得られる。

【0081】水を主成分とする液体(II)としては、水単独でも良く、また親水性有機溶剤(C)以外の多価アルコールを含んでも良く、また各種添加剤を含んでも良い。

【0082】顔料(A)が分散した溶液(V)と、水を主成分とする液体(II)との混合方法は、制限されない。例えば次のいずれの方法でもよい。

【0083】方法(7) 液体(II)を溶液(V)に滴下する方法。

方法(8) 溶液(V)を液体(II)に滴下する方法。

方法(9) 溶液(V)と液体(II)を別の容器に同時に滴下する方法。

【0084】さらには方法(7)が好ましく、さらには、液体(II)を溶液(V)に滴下するときに、溶液(V)を攪拌しながら液体(II)を滴下する方法が好ましい。

【0085】製造方法3の水性インクの製造方法においては、顔料(A)が分散している溶液(V)と水を主成分とする液体(II)を混合する工程において、顔料(A)が分散している溶液(V)に含まれる疎水性有機溶剤(G)が混合中に相分離を起こさないことが、本製造方法の必須条件である。

【0086】つまり、顔料(A)が分散している溶液(V)と水を主成分とする液体(II)とを混合することにより、疎水性有機溶剤(G)と親水性有機溶剤(C)の混合溶剤(H)に溶解している樹脂の溶解度が徐々に減少し、樹脂が顔料(A)の表面に徐々に吸着し、顔料(A)が樹脂により被覆される。樹脂の溶解度がさらに減少し、樹脂単独の分散粒子を生成することもあるが、既に顔料(A)は樹脂によって被覆され、顔料(A)粒子の分散安定性は確保されており、樹脂単独の分散粒子が生成しても、本製造方法の目的を妨げるものではない。

【0087】顔料(A)が分散している溶液(V)と、水を主成分とする液体(II)を混合する工程において、顔料(A)が分散している溶液(V)に含まれる疎水性有機溶剤(G)が混合中に相分離を起こす場合は、つまり疎水性有機溶剤(G)を主成分とする相と水(E)及び親水性有機溶剤(C)を主成分とする相が形成された場合、分散している顔料(A)粒子は両相の間を通過する度に、顔料(A)粒子を保護していた樹脂が剥がれたり、吸着したりを繰り返し、顔料(A)粒子は凝集し、凝集した顔料(A)は沈降する。この現象はソルベントショックと言われる。従って、分散安定性に優れたインクジェット記録用水性インク組成物は得られない。

【0088】顔料(A)が分散している溶液(V)と水を主成分とする液体(II)を混合する工程において、顔料(A)が分散している溶液(V)に含まれる疎水性有機溶剤(G)が混合中に相分離を起こさないことの確認は、例えば、以下のように行うことができる。

【0089】顔料(A)が分散している溶液(V)を製造するときに、水に分散又は溶解する樹脂(B)と顔料(A)を除いた組成物を製造する。該組成物と水を主成分とする液体(II)を混合する工程において、該組成物に含まれる疎水性有機溶剤(G)が相分離を起こさないことを確認する。

【0090】つまり、疎水性有機溶剤(G)を主成分とする相と水(E)と親水性有機溶剤(C)を主成分と相に分離しないことを確認する。相分離が発生すれば、相の密度の差で相が上下に分離することで、相分離が確認でき、混合物を攪拌しているときは、相が連続相と不連続相に分離し、混合物は白濁することにより、相分離が確認できる。

【0091】相分離が起こる場合、顔料(A)が分散している溶液(V)に含まれる親水性有機溶剤(C)及び



／又は疎水性有機溶剤 (G) の種類と量を調整することで、相分離が起こらないようにすることは常に可能である。親水性有機溶剤 (C) 及び／又は疎水性有機溶剤 (G) の種類と量の調整により、顔料 (A) が分散している溶液 (V) と水を主成分とする液体 (I I) とを、相分離を起こさずに、混合することができる。

【0092】顔料 (A) が分散した溶液 (V) と水を主成分とする液体 (I I) との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた通りである。

【0093】上記の製造方法3により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

【0094】次に、製造方法4について説明する。製造方法4における中和により水に分散又はする樹脂 (D) としては、既に述べたように、例えばイオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂が挙げられる。

【0095】イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂に、疎水性有機溶剤 (G)、又は親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (G) の混合溶剤 (H) に分散又は溶解する。次に顔料 (A) を加え、顔料を分散する。このとき必要であれば、分散助剤を使用しても良い。顔料を分散する方法は既に述べた通りである。

【0096】顔料分散後、親水性有機溶剤 (C) 及び／又は疎水性有機溶剤 (G) を加えることもできる。但し、疎水性有機溶剤 (G) のみで分散したものには、親水性有機溶剤 (C) を加える。これにより、顔料 (A) が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と疎水性有機溶剤 (G) との混合溶剤 (H) 溶液 (V I) が得られる。

【0097】水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) としては、水 (E) と中和剤 (F) のみを含んでいても良く、また親水性有機溶剤 (C) 以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

【0098】顔料 (A) が分散した溶液 (V I) と、水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) との混合方法は、制限されない。例えば次のいずれの方法でも良い。

【0099】方法 (10) 混合液体 (I V) を溶液 (V I) に滴下する方法。

方法 (11) 溶液 (V I) を混合液体 (I V) に滴下する方法。

方法 (12) 溶液 (V I) と混合液体 (I V) を別の容器に同時に滴下する方法。

【0100】さらには方法 (10) が好ましく、さらには、混合液体 (I V) を溶液 (V I) に滴下するとき、溶液 (V I) を攪拌しながら混合液体 (I V) を滴下する方法が好ましい。

【0101】製造方法4の水性インクの製造方法においては、顔料 (A) が分散している溶液 (V I) と水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) とを混合する工程において、顔料 (A) が分散している溶液 (V I) に含まれる疎水性有機溶剤 (G) が混合中に相分離を起こさないことが、本製造方法の必須条件である。本条件が必須条件であることの理由及び、本条件を満たすための方法については、製造方法3の説明時に既に述べた通りである。

10 【0102】顔料 (A) が分散した溶液 (V I) と水 (E) と中和剤 (F) とを含有する混合液体 (I V) との混合後、混合物から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた。

【0103】上記の製造方法4により、分散安定性に優れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

【0104】次に、製造方法5について説明する。製造方法5における水に分散又は溶解する樹脂 (B) としては、既に述べたようにエントロピー的に又は立体的に顔料を分散安定化する樹脂又は中和した、イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂が挙げられるが、分散の安定性及び耐水性に優れている点から、後者の樹脂が好ましい。

【0105】製造方法5における親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) としては、親水性有機溶剤 (C) と水 (E) のみを含んでいても良く、また親水性有機溶剤 (C) 以外の多価アルコールを含んでいても良く、また各種添加剤を含んでいても良い。

【0106】イオン性モノマーを含むモノマー成分を反応性成分として得られた樹脂と、中和剤 (F) を、親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) に分散又は溶解する。ここでイオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂は、中和された、イオン性モノマーを反応成分として得られた樹脂となる。次に顔料 (A) を加え、顔料 (A) を分散する。このとき必要であれば、分散助剤を使用しても良い。顔料 (A) を分散する方法は既に述べた通りである。

【0107】これに、必要に応じて、更に水 (E)、親水性有機溶剤 (C)、親水性有機溶剤 (C) 以外の多価アルコール及び各種添加剤からなる群から選ばれる1種以上を加えることができる。これにより、顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) 溶液 (V I I) が得られる。

【0108】次に、顔料 (A) が分散した、水に分散又は溶解する樹脂 (B) の親水性有機溶剤 (C) と水 (E) とを主成分とする混合溶剤 (J) 溶液 (V I I) から溶剤を除去する。溶剤を除去する方法は既に述べた通りである。

50 【0109】上記の製造方法5により、分散安定性に優



れたインクジェット記録用インク組成物が得られる。

【0110】尚、製造方法1、3及び5においては、樹脂(B)が水に分散しなくなる様な第三成分を併用しないのが、本発明の効果を奏する上では好ましい。製造方法2及び4においては、中和剤(F)と逆の極性を有する中和剤を併用しないのが、本発明の効果を奏する上では好ましい。前記第三成分及び逆極性の中和剤を用いる場合には、本発明の効果を損なわない範囲で使用し、その使用量は、極力最小限に止める。

【0111】本発明の製造方法1～5により得られた、各インクジェット記録用水性インク組成物を、顔料

(A)の分散安定性を損なわない範囲において、再度分散することが出来る。分散する方法は既に述べた通りである。

【0112】製造方法1～5によって得られた、インクジェット記録用水性インク組成物はいずれも分散安定性に優れているが、更に分散している顔料粒子の体積平均粒径が1ミクロン未満であれば、分散安定性は更に良い。但し、体積平均粒径はメジアン(中央値)とする。

【0113】本発明のインクジェット記録用水性インク組成物には、その他の添加物をそれぞれの目的に応じて加えることが出来る。例えば、増粘剤、流動性改良剤、界面活性剤、電導度調整剤、pH調整剤、酸価防止剤、防腐剤、殺菌剤、紫外線吸収剤、消泡剤、浸透剤が挙げられる。

【0114】

【実施例】以下において、本発明の実施例及び比較例を示すが、これらの実施例は本発明を明確にするためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。尚、実施例及び比較例中の部は特に断らない限り、重量部とする。

【0115】実施例及び比較例の水性インク組成物の原料、分散方法、混合方法、溶剤除去条件及び分散顔料の体積平均粒径を第1表から第5表に示す。なお第1表には、製造方法1の実施例、第2表には製造方法2の実施例、第3表には製造方法3の実施例、第4表には製造方法4の実施例、第5表には製造方法5の実施例を示した。

【0116】合成例1(スチレン-アクリル酸エステル系共重合体の合成)

攪拌機、温度計、環流コンデンサー付きのセパラブルフラスコに2-ブタノン(MEK)667部を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら79℃まで昇温する。内温を79℃に保ち、メタクリル酸150部、スチレン590部、2-エチルヘキシルアクリレート110部、メチルメタクリレート150部及びパーブチルO(日本油脂製のtert-ブチルパーオキシオクトエート)10部の混合物を約2時間かけて添加し、反応させる。添加終了後、2、5、9及び13時間後にMEK3部及びパーブチルO0.3部の混合物を添加し、反応を継続させる。モノ

マー添加終了後21時間後に内温を下げて、反応を終了させ、スチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を得た。

【0117】得られたスチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液の粘度は、ガードナーで27であり、固形分は60%であった。更にMEK333部加え、固形分を50重量%とした。またこの共重合体の酸価は100mgKOH/gであり、重量平均分子量はポリスチレン換算で36,000であった〔以下、このスチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を樹脂(a)と略記する。〕。

【0118】合成例2(スチレン-アクリル酸エステル系共重合体の合成)

攪拌機、温度計、環流コンデンサー付きのセパラブルフラスコにMEK667部を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温する。内温を70℃に保ち、メタクリル酸150部、スチレン590部、2-エチルヘキシルアクリレート110部、メチルメタクリレート150部及びAIBN(アゾビスイソブチルニトリル)10部の混合物を約2時間かけて添加し、反応させる。添加終了後、4及び8時間後にAIBN2部、また12及び16時間後にAIBN1部を添加し、反応を継続させる。モノマー添加終了後22時間後に内温を下げて、反応を終了させ、MEK333部を追加し、スチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を得た。

【0119】この溶液の固形分は50重量%であり、得られたスチレン-アクリル酸エステル系共重合体の酸価100mgKOH/gであり、重量平均分子量はポリスチレン換算で27,000であった〔以下、このスチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を樹脂(b)と略記する。〕。

【0120】実施例1(製造方法1による実施例)

250mlの広口ポリビンにJoncryl 68(ジョンソンポリマー製スチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体)を20部、メタノールを60部及び中和剤であるMDA(N-メチルジエタノールアミン)を4.97部(中和率60%)入れ、均一に溶解した。更に3mmφのガラスビーズを200部及びELFTEX 8(キャボット製カーボンブラック)を20部入れ、ペイントコンディショナーで2時間分散した。

【0121】この顔料を分散した溶液80部を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更にメタノール80部を加え、攪拌し、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)溶液(I)を得た。

【0122】攪拌機を回転させながら、これに、水480部を毎分4mlの速度で滴下した。

【0123】滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を50℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中のメタノール

を除去した。エバポレーターの内圧を最終的に60mmHgまで下げて、溶剤の除去を終了した。

【0124】得られた水性インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布測定装置マイクロトラックUPA150（リーズアンドノースロップ製）で粒度を測定し

第1表

	顔料 (A)	樹脂		分散媒	分散方法
実施例1	ELFTEX 20部 (カーボンブラック) (キヤボット製)	Joncryl 68 20部 (酸価195) (ジョンソノマー製)		メノール 60部 MDA 4.97部 (中和剤) (中和率60%)	ガラスビーズ 200部 (3mmφ) 分散時間 2hrs
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 ( $\mu$ m)
80部	メノール 80部	水 480部	液体(II)を 4ml/min. で滴下	温度50℃ 圧力60mmHg	0.46 $\mu$ m

ところ、メジアンが0.46 $\mu$ mであり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。インク画像の耐水性も良好であった。

【0125】

【表1】

【0126】実施例2（製造方法2による実施例）

250mlの広口ポリビンにJoncryl 68を20部、メタノールを60部入れ、均一に溶解した。更に3mmφのガラスビーズを200部及びRaven 1040（コロンビアカーボン製カーボンブラック）を20部入れ、ペイントコンディショナーで2時間分散した。この顔料を分散した溶液50部を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更にメタノール50部を加え、攪拌し、顔料(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)溶液(II)を得た。

【0127】攪拌機を回転させながら、これに水480部及びMDA 3.7部（中和率90%）の混合液体(I

V)を毎分2mlの速度で滴下した。

【0128】滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を50℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中のメタノールを除去した。エバポレーターの内圧を最終的に65mmHgまで下げて、溶剤の除去を終了した。

【0129】得られた水性インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布を測定したところ、メジアンが0.75 $\mu$ mであり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。インク画像の耐水性も良好であった。

【0130】

【表2】

第2表

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 2	Raven 1040 20部 (カーボンブラック) (コロンビアカーボン製)	Joncryl 68 20部	メタノール 60部	カラスターズ 200部 (3mmφ) 分散時間 2hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	混合液体 (I V)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)
50部	メタノール 50部	水 300部 MDA 3.7部 (中和率90%)	液体(IV)を 2ml/min. 滴下	温度50℃ 圧力65mmHg	0.75μm

【0131】実施例3～7（製造方法3による実施例）  
250mlの広口ポリビンに第3表の「樹脂」と「分散媒」を入れ、均一に溶解した。更に第3表の「分散方法」に記載のビーズと「顔料（A）」を入れ、ペイントコンディショナーで「分散方法」に記載の時間分散した。この顔料を分散した溶液を第3表の「顔料分散溶液の量」に記載の量を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更に「追加溶剤」記載の溶剤等を加え、攪拌し、顔料（A）が分散した、水に分散又は溶解する樹脂（B）の親水性有機溶剤（C）と疎水性有機溶剤（G）との混合溶剤（H）溶液（V）を得た。

【0132】攪拌機を回転させながら、これに、第3表  
記載の「水を主成分とする液体（II）」を「混合方法」記載の方法で混合した。

【0133】混合終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を50℃に保持し、エバ

ポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中の溶剤を除去した。エバポレーターの内圧は最終的に「溶剤除去条件」記載の圧力まで下げて、溶剤の除去を終了した。

【0134】得られた実施例3から7の水性インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布を測定したところ、いずれもメジアンが1ミクロン未満であり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。いずれのインク画像の耐水性も良好であった。

【0135】尚、上記実施例3～7の組成物から顔料と樹脂を除いて、同様の操作を行い、混合工程中に、相の分離が起こらないことを確認の上に、各実施例を行った。

【0136】

【表3】

第3表

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 3	Raven 1255 20部 (カーボンブラック) (コロンビアカーボン製)	Joncryl SCX-817X 30部 (酸価55) (ジョンソノボリマー製)	MEK 30部 IPA 30部 MDA 3.15部 (中和率90%)	ステルス・ス 500部 (3mmφ) 分散時間 2hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)
50部	MEK 30部 IPA 30部	水 400部	液体(II)を 2 ml/min. で 滴下	温度50℃ 圧力70mmHg	0.26 μm

【0137】

【表4】

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 4	Raven 1040 20部	樹脂(a) 20部 (固形分酸価100)	MEK 60部 MDA 1.44部 (中和率68%)	ガラス・ス 240部 (3mmφ) 分散時間 2hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)
50部	MEK 15部 IPA 25部	水 300部	液体(II)を 2ml/min. で 滴下	温度50℃ 圧力60mmHg	0.42μm

【0138】

【表5】

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 5	ELFTEX 8 20部	樹脂(a) 20部 (固形分酸価100)	MEK 60部	ガラスビーズ 150部 (0.2mmφ) 分散時間 4hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)
50部	MEK 16.5部 IPA 23.8部 MDA 0.68部 (中和率 64%)	水 333部	液体(II)を 2ml/min. で 滴下	温度50℃ 圧力80mmHg	0.18μm

## 【0139】比較例1

追加溶剤の欄の「MEK 16.5部、IPA 23.8部及びMDA 0.94部」を「MEK 40.3部及びMDA 0.94部」とした以外は、実施例6と同様な操作を行った。

【0140】即ち、250mlの広口ポリビンに樹脂(b)を20部、MEKを60部入れ、均一に溶解した。更に0.2mmφのガラスビーズを150部及びELFTEX 8を20部入れ、ペイントコンディショナーで4時間分散した。この顔料を分散した溶液50部を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更に、MEK 40部及びMDA 0.94部(中和率88%)を加え攪拌した。攪拌機を回転させながら、水300部を滴下した。但し、セパラブルフラスコに水を滴下すると、フラスコ内の液体の粘度は増加した。

【0141】つまり、フラスコ内で疎水性溶剤を主成分

20

とする連続相と水を主成分とする不連続相が形成された。

【0142】更に水を滴下すると、転相が起こり、水を主成分とする連続相と疎水性溶剤を主成分とする不連続相が形成された。更に水を滴下すると、フラスコ内の液体の粘度は低下した。これは疎水性溶剤を主成分とする不連続相の体積分率が低下したためである。

【0143】滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、溶剤を除去したところ、エバポレータに大きさ1~3mmφの不定形の黒い沈殿物が認められた。また、インク画像の耐水性は優れていたが、そのまま用いたのでは、ノズルの目詰まりの原因となり、安定に記録することが不可能であった。凝集沈降したマイクロカプセル塊を除去するには遠心分離が必要であった。

【0144】

【表6】

30

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 6	ELFTEX 8 20部	樹脂(b) 20部 (固形分酸価100)	MEK 60部	カラスビネー 150部 (0.2mmφ) 分散時間 4hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)
50部	MEK 16.5部 IPA 23.8部 MDA 0.94部 (中和率 100%)	水 333部 グリセリン 110部	液体(II)を 3ml/min.で 滴下	温度50℃ 最終圧力 85mmHg	0.17μm
比較例 1	追加溶剤を、「MEK 40.3部、MDA 0.94部」とする以外は、実施例 6と同様な操作を行った。 その結果、1~3mmφの粒子が発生した。				

【0145】

【表7】

第3表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 7	ELFTEX 8 20部	Joncryl 683 20部 (酸価150) (ジ・ヨソノボ・リマー製)	MEK 60部	カラスビネー 240部 (3mmφ) 分散時間 8hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	水を主成分 とする液体 (I I)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)
50部	MEK 15部 IPA 25部 MDA 1.9部 (中和率 60%)	水 300部	液体(II)を 2ml/min.で 滴下	温度50℃ 最終圧力 60mmHg	0.35μm

## 【0146】合成例3

合成例2の「メタクリル酸150部、スチレン590部、2-エチルヘキシルアクリレート110部、メチルメタクリレート150部」を、「スチレン694部、2-エチルヘキシルアクリレート129部、メチルメタク

リレート177部」とする以外は同様な操作を行い、スチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を得た。

【0147】得られたスチレン-アクリル酸エステル系共重合体は、酸価ゼロ、重量平均分子量はポリスチレン

換算で27,000であった〔以下、このスチレン-アクリル酸エステル系共重合体のMEK溶液を樹脂(c)と略記する。〕。

#### 【0148】比較例2

250mlの広口ポリビンに樹脂(c)を20部、MEKを60部入れ、均一に溶解した。更に0.2mmφのガラスビーズを150部及びELFTEX 8を20部入れ、ペイントコンディショナーで4時間分散した。この顔料を分散した溶液50部を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込み、更に、MEK40.3部を加え攪拌した。攪拌機を回転させながら、ブルニックF68(非イオン界面活性剤)3部と水300部の混合物を滴下した。

【0149】滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、溶剤を除去した。得られた水性インクは、実施例6と同様に分散安定性には優れていたが、実施例6のそれに比べて、インク画像の耐水性はかなり劣ったものであった。

#### 【0150】実施例8(製造方法4による実施例)

250mlの広口ポリビンにJoncryl 683を20部、MEKを60部入れ、均一に溶解した。更に3mmφのガラスビーズを240部及びELFTEX 8を20部入れ、ペイントコンディショナーで8時間分散した。この顔料を分散した溶液50部に、MEKを15部及びIPA(イソプロピルアルコール)を25部を加え、顔料

第4表

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法	
実施例 8	ELFTEX 8 20部	Joncryl 683 20部	MEK 60部	カ"ラビ"ス" 240部 (3mm φ) 分散時間 8hrs	
顔料分散 溶液の量	追加溶剤	混合液体 (I V)	混合方法	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (ミ"ン)
50部	MEK 15部 IPA 25部	水 300部 MDA 1.9部 (中和率 60%)	液体(VI)を 1 ml/min. で 滴下	温度50℃ 最終圧力 60mmHg	0.21μm

#### 【0155】実施例9~14(製造方法5による実施例)

250mlの広口ポリビンに第5表の「樹脂」と「分散媒」を入れ、分散又は溶解した。更に第5表の「分散方法」に記載のビーズと「顔料(A)」を入れ、ペイントコンディショナーで「分散方法」に記載の時間分散した。

(A)が分散した、中和により水に分散又は溶解する樹脂(D)の親水性有機溶剤(C)と疎水性有機溶剤(G)との混合溶剤(H)溶液(VI)を得た。

【0151】水300部とMDA1.9部(中和率60%)の混合液体(IV)を攪拌機付きのセパラブルフラスコに仕込んだ。攪拌機を回転させながら、溶液(VI)を毎分1mlの速度でフラスコに滴下した。

【0152】滴下終了後、フラスコ内の混合物をエバポレーターに移し、混合物の温度を50℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中の溶剤を除去した。エバポレーターの内圧を最終的に60mmHgまで下げて、溶剤の除去を終了した。得られた水性インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布を測定したところ、体積のメジアンが0.21 $\mu$ mであり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。また、インク画像の耐水性も良好であった。

【0153】尚、上記実施例8の組成物から顔料と樹脂を除いて、同様の操作を行い、混合工程中に、相の分離が起こらないことを確認してから、この実施例を行った。

#### 【0154】

【表8】

【0156】この顔料を分散した溶液を第5表の「顔料分散溶液の量」に記載の量を500mlのビーカーに入れ、更に「追加液体」記載の水等を加え、攪拌し、顔料(A)が分散した、水に分散又は溶解する樹脂(B)の親水性有機溶剤(C)と水(E)とを主成分とする混合溶剤(J)溶液(VII)を得た。

50 【0157】ビーカーの混合物をエバポレーターに移

し、混合物の温度を50℃に保持し、エバポレーターの内圧を徐々に下げ、混合物中の溶剤を除去した。エバポレーターの内圧は最終的に「溶剤除去条件」記載の圧力まで下げて、溶剤の除去を終了した。

【0158】得られた実施例9から14の水性インク組成物を水で100倍に希釈して、粒度分布を測定したと

第5表

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例9	Raven 1255 4部	Joncryl 683 2部	メノール 60部 水 60部 MDA 1部 (中和率157%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)	
122部	水 60部	温度50℃ 最終圧力 105mmHg	0.11μm	

ころ、いずれもメジアンが1ミクロン未満であり、分散安定性が極めて優れており、長期間に亘り、ノズルの目詰まりもなかった。また、インク画像の耐水性も良好であった。

【0159】

【表9】

【0160】

【表10】

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例10	#45L 4部 (カーボンブラック) (三菱化学製)	Joncryl 683 2部	メノール 60部 水 60部 MDA 1.44部 (中和率226%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)	
122部	水 60部 グリセリン40部 Proxel GXL 0.16部 (酸化防止 剤) (ICI製)	温度50℃ 最終圧力 100mmHg	0.11μm	

【0161】

【表11】



第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例11	Fastogen Blue TGR 10部 (フタジニン顔料) (大日本化学工業製)	Joncryl 68 10部	メタノール 40部 水 40部 Solsperse 2000 1.5部 (分散助剤) (セコ製) Solsperse 1200 0.4部 MDA 3.73部 (中和率90%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)	
90部	水 40部	温度50℃ 最終圧力 100mmHg	0.50 μm	

【0162】

【表12】

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例12	Fastogen Blue TGR 10部	Joncryl 68 10部	メタノール 40部 水 40部 MDA 3.73部 (中和率90%)	ガラスビーズ 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)	
80部	水 32部	温度50℃ 最終圧力 100mmHg	0.12 μm	

【0163】

【表13】

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例13	Symuler Brilliant Carmine 6B 307 10部 (溶性77% 顔料) (大日本インキ化学工業製)	Joncryl 683 5部	メタノール 40部 水 40部 MDA 2.5部 (中和率157%)	カラスビース 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)	
93部	水 40部	温度50℃ 最終圧力 115mmHg	0.28μm	

【0164】

【表14】

第5表 (つづき)

	顔料 (A)	樹脂	分散媒	分散方法
実施例14	Symuler Fast Yellow GF conc. 10部 (77% 顔料) (大日本インキ化学工業製)	Joncryl 683 5部	メタノール 40部 水 40部 MDA 2.5部 (中和率157%)	カラスビース 240部 (3mmφ) 分散時間 4hrs
顔料分散 溶液の量	追加液体	溶剤除去 条件	体積平均 粒径 (μm)	
94部	水 40部	温度50℃ 最終圧力 110mmHg	0.20μm	

【0165】

【発明の効果】本発明の製造方法では、界面活性剤を用いずに、水に溶解又は分散しうる樹脂又は、中和により水に溶解又は分散しうる樹脂と中和剤とを併用して、水相と有機溶剤相とが連続相を形成する様にしてから脱溶

剤するので、得られた水性インク組成物は分散安定性に極めて優れているとともに、インキ画像の耐水性にも優れるという格別顕著な効果を奏する。従って、本発明の製造方法で得られた組成物は、インクジェット記録用水性インク組成物として使用するのに適している。